



# Etude expérimentale in situ du dégazage d'un magma rhyolitique

Charlotte Gondé

## ► To cite this version:

Charlotte Gondé. Etude expérimentale in situ du dégazage d'un magma rhyolitique. Géologie appliquée. Université d'Orléans, 2008. Français. NNT: . tel-00320491

**HAL Id: tel-00320491**

**<https://theses.hal.science/tel-00320491>**

Submitted on 11 Sep 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**UNIVERSITÉ  
D'ORLÉANS**



**ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES  
INSTITUT DES SCIENCES DE LA TERRE D'ORLÉANS**

**THÈSE** présentée par :  
**Charlotte GONDÉ**

soutenue le : 17 juin 2008

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers

**Etude expérimentale *in situ* du dégazage d'un magma  
rhyolitique**

**THÈSE dirigée par :**

**Dr Michel PICHAVANT**

DR CNRS ISTO, Orléans

**RAPPORTEURS :**

**Dr Didier LAPORTE**

**Dr Etienne DELOULE**

DR Université de Clermont-Ferrand, LMV

DR CRPG Nancy

---

**JURY :**

**Pr Jean-Louis BOURDIER**

**Dr Michael BURCHARD**

**Dr Hélène BUREAU**

**Dr Caroline MARTEL**

Université d'Orléans

Université d'Heidelberg (D)

CR IMPMC, Paris

CR CNRS ISTO, Orléans

Président du jury

Examineur

Encadrante

Encadrante







# *Remerciements*

Bon, voilà, c'est l'heure !! C'est fini ! Il est donc temps de remercier tous ceux qui de près ou de loin ont fait de ces presque quatre ans de thèse une aventure unique, enrichissante tant au niveau professionnel que personnel, et surtout une aventure d'équipe, car j'en reste persuadée même si au quotidien ce n'est pas si évident : un travail de recherche est et doit rester avant tout un travail d'équipe !

Tout d'abord, je remercie mon encadrante principale, Hélène Bureau, pour m'avoir fait confiance depuis que je suis arrivée en stage après la licence, toute jeune et motivée, pour travailler sur le Piton de la Fournaise. Du chemin a passé depuis, je la remercie de m'avoir proposé ce sujet de thèse, très « technique » comme je le voulais. Merci de m'avoir appris la minutie des manips, la rigueur. Et même si la fin de thèse a été plus difficile, je n'en garderai que les moments positifs.

Merci à ma deuxième encadrante, Caroline Martel, pour m'avoir donné le goût des résultats, scientifiques et pas seulement techniques ! Pour ses conseils, pour ses idées toujours plus florissantes pour essayer de comprendre des résultats parfois incompréhensibles de nos manips, et pour son soutien, notamment la dernière année et au moment de la rédaction.

Je voudrai les remercier toutes les deux du temps qu'elles ont passé, pour les manips, mais également pour me soutenir dans les moments de doutes qui furent, hélas, nombreux.

Merci à Michel Pichavant, d'avoir bien voulu diriger cette thèse, et qui, de loin, a toujours gardé un œil bienveillant et intéressé sur ce fameux autoclave transparent, qui a fini par fonctionner ! Et merci de m'avoir proposé le poste que je viens de commencer...

Merci à mes deux rapporteurs, Didier Laporte et Etienne Deloule, d'avoir accepté de corriger ce manuscrit. Merci pour leurs conseils respectifs dans les deux domaines qui sont les leurs, et qui ont été regroupés dans ce travail.

Vielen Dank für Michael Burchard. I hope that the lecture of the French manuscript was not too difficult. And thanks a lot for the possibility of coming in Bochum for the B implantation.

Enfin, merci à Jean-Louis Bourdier, d'avoir accepté de présider ce jury.

Je vais maintenant passer à tous ceux qui font que la thèse au quotidien est plus facile, dans mes deux labos d'accueil, à l'ISTO et au LPS.

A l'ISTO tout d'abord. Je remercie les deux directeurs qui se sont succédés pendant mes trois ans et demi de thèse : Elisabeth Lallier-Vergès et Ary Bruand. Ensuite, un immense merci aux chercheurs, ingénieurs, techniciens et docs et post-docs de l'ISTO, qui m'ont permis de rentabiliser au maximum les journées que je venais passer à l'ISTO pour les manips. Un merci particulier à Rémi Champallier pour avoir pris de son temps pour me montrer le maniement des machines, et pour avoir effectué les expériences d'hydratation. Merci également à Fabrice Gaillard de s'être occupé de la dernière série (d'hydratation) ! Merci à Stéphane Poussineau pour ses conseils avisés pour l'utilisation de la KFT.

Un merci à Pierre Cartigny et Cyril Aubaud, de l'IPGP, de m'avoir permis d'utiliser leur FTIR, et ainsi de gagner un temps précieux ...

Maintenant au LPS. Merci à Stéphane Lequien, de m'avoir accueilli dans son laboratoire, et grâce à qui j'ai pu (entre autres) obtenir un financement pour cette thèse. Merci à Martine Piquart, et Anne Morel : les soucis administratifs sont bien compliqués pour nous thésards, et

le commandes ou autres missions ne se font pas sans leur aide !! Un grand merci à Hervé Martin, et désolée pour le dérangement perpétuel ... mais je dois dégager des ondes bien négatives pour que les ordis m'aient si peu !!

D'un point de vue manips maintenant, je tiens à remercier particulièrement Dominique Massare, sans qui l'autoclave ne fonctionnerait pas aujourd'hui : si, si !! On y est quand même arrivés !! Merci à Olfa Belhadj : le fonctionnement du labo de préparation n'a aucun secret pour elle, mais en a malheureusement pour moi. Merci de m'avoir aidé, montré, montré et remontré le fonctionnement d'une certaine polisseuse/tronçonneuse notamment et donné ses conseils plus qu'avisés pour le polissage, qui n'est pas mon fort, il faut l'avouer !

Merci à tous ceux qui m'ont un jour ou l'autre donné un coup de main qui souvent permet de gagner tellement de temps : je pense à Eddy, François, Jim, Marc, Pascal, Didier. Je revois souvent leurs têtes quand ils me voyaient arriver à l'atelier, la bouche en cœur, pour qu'ils me soudent un thermocouple ou m'aiguisent une pince (sans parler du prêt de matériel ...). Merci, vraiment, en plus pour votre bonne humeur perpétuelle.

Merci à Caroline Raepsaet pour les manips ERDA, sa patience et sa disponibilité.

Merci aux chercheurs et étudiants du labo, que l'on croise au cours des pauses café ou autres pots (du vendredi). Je vous souhaite à tous bon courage pour les mois qui viennent, ça ne sera sûrement pas facile !

Un spécial merci aux « bio », même si je n'aime pas cette dénomination (voire discrimination) par groupe. Merci à tous pour ces bons moments passés ensemble, ceux qui sont partis : Estelle, Céline, Laure, Sarah, Barbara ; et ceux qui sont encore là : Marie, Guillaume, Angélique, Sabrina et Julien.

Un grand merci à vous docs et post docs du LPS : Judith, Mandana, Lauriane, Maité, Guillaume, Stéphanie L, Stéphanie S, Maxime L, Maxime M. Ma dernière année, grâce à vous, fût bien plus facile ! Bon courage à vous tous, ceux qui sont encore au labo pour quelques mois encore, ceux qui restent encore quelques années, et ceux qui sont partis.

Une pensée pour mes colocs de bureau qui se sont succédés : Céline, Mounir, et mention spéciale pour le dernier, Maxime, qui a fait que mes deux dernières années de thèse ont été, au quotidien, presque une fête ! L'ambiance de notre bureau et nos délires musicaux me manquent ...

Merci à ma famille, maman, papa, Steph, pour m'avoir soutenu et avoir confiance en moi ! Steph : Cherbourg, Abbeville, Kosice c'est bien mais c'est loin ... Reviens !!

Merci à ma famille élargie : Jean-Charles, pour ses remontages de bretelles durs mais efficaces, et son soutien inconditionnel ! Louis et Magui. Et une pensée pour Oma, Janine et Cécile qui n'auront pas pu voir ce manuscrit.

Une pensée spéciale pour ma coloc, Sophie, de m'avoir supporté dans l'année la plus difficile, désolée d'avoir été si ... Un dernier mot pour mes amis que je ne vois pas assez. Entre nos thèses ou boulots respectifs, on a du mal à se voir mais vive le mail (même si je vous l'accorde, ça ne remplace par un petit resto !). Et un petit coucou aux fanfarons du Saint Père's band, les Niggun et autres Mambo auront bercé mes trois ans et demi de thèse d'une douce et belle (si, si je le pense !) musique ... Une spéciale dédicace à Fred, Huafa et Finette pour « Contes, vents et marées », je m'en souviendrai longtemps ...

Enfin le dernier mot ira à Maxime. Merci pour ton soutien, ta folie ! Je ne sais pas qui remercier pour t'avoir rencontré. Tu as toute mon admiration, par exemple lors de mon pot de thèse ... je n'en reviens toujours pas ! Merci pour ta présence et pour le fait d'être « toi », tu sais ce que je pense, même si je ne le dis pas ...

# Sommaire

<b>Introduction.....</b>	<b>15</b>
--------------------------	-----------

<b>Chapitre I – Contexte scientifique de l'étude .....</b>	<b>21</b>
--	-----------

A. Cadre scientifique : dynamique éruptive et dégazage des magmas acides	23
--	----

B. L'approche par l'étude des textures des échantillons naturels .....	26
--	----

C. L'approche théorique : principes de la nucléation, la croissance et la coalescence .....	28
---	----

C.1. La nucléation .....	28
--------------------------	----

C.2. La croissance .....	31
--------------------------	----

C.3. La coalescence.....	35
--------------------------	----

D. L'approche expérimentale .....	37
-----------------------------------	----

D.1. La nucléation.....	37
-------------------------	----

D.2. La croissance.....	40
-------------------------	----

D.3. La coalescence .....	43
---------------------------	----



<b>Chapitre II – Techniques expérimentales et développements méthodologiques .....</b>	<b>45</b>
A. Les autoclaves à chauffage interne.....	46
A.1. Les autoclaves à chauffage interne à trempe rapide .....	47
A.2. L'autoclave à chauffage interne transparent.....	49
A.2.1. Dispositif expérimental .....	49
A.2.2. Calibration de la pression et de la température dans l'autoclave .....	54
A.2.2.1 Température de 20 à 150°C – Iodure d'Argent .....	55
A.2.2.2. Température entre 500 et 600°C – Aluminate de Lanthane.....	58
A.2.2.3. Température entre 900 et 1000°C – Argent.....	60
A.2.2.4. Conclusions.....	61
B. Les cellules à enclumes de diamants .....	62
B.1. Les cellules à enclumes de diamants.....	62
B.1.1. Principe .....	62
B.1.2. Mesure de la température .....	64
B.1.3. Mesure de la pression .....	64
B.2. La cellule à enclumes de diamants de type Bassett .....	66
B.2.1. Principe général .....	66
B.2.2. Mesure de la température .....	69
B.2.3. Calcul de la pression.....	70
B.2.4. Discussion sur la mesure de la température et de la pression.....	71
B.2.4.1. Discussion sur la mesure de la température .....	71
B.2.4.2. Discussion sur le calcul de la pression .....	72
B.3. Implantation de capteurs dans les enclumes de diamants ou « enclumes intelligentes » .....	74
B.3.1. Définition et principe des diamants semi-conducteurs.....	74
B.3.2. Présentation de l'implantation ionique .....	76
B.3.3. Les différents types de capteurs existants.....	79
B.3.3.1. Les capteurs de pression et de température .....	79
B.3.3.2. Autres applications .....	81
B.3.4. Préparation des capteurs de température .....	81
B.3.4.1. Fabrication de la diode.....	81
B.3.4.2. Fabrication des contacts .....	83

B.4. La cellule à enclumes de diamants de type Burchard-Zaistev .....	84
B.4.1. Principe .....	84
B.4.2. Les premiers tests de la cellule Burchard-Zaistev .....	86
B.4.3. Modifications de la cellule Burchard-Zaistev .....	86
B.4.4. Protocole expérimental .....	87
<i>B.4.4.1. Les premiers tests effectués en température.....</i>	<i>87</i>
<i>B.4.4.2. Description du montage expérimental .....</i>	<i>87</i>
<i>B.4.4.3. Description des diamants implantés étudiés .....</i>	<i>89</i>
B.4.5. Calibration de la température à pression ambiante.....	90
<i>B.4.5.1. Caractéristiques électriques des diamants et des contacts àT ambiante .....</i>	<i>90</i>
<i>B.4.5.2. Mesures de la résistance en fonction de la température .....</i>	<i>94</i>
<i>B.4.5.3. Calibration de la température dans la chambre à échantillons.....</i>	<i>101</i>
<i>B.4.5.4. Discussion sur le comportement des capteurs en fonction de la température.....</i>	<i>102</i>
B.4.6. Conclusion et perspectives de l'utilisation de ces capteurs .....	104

### **Chapitre III – Techniques de caractérisation des échantillons expérimentaux..... 107**

A. Analyse globale de l'eau dans les verres de départ par titration Karl Fischer (KFT) .....	108
A.1. Principe .....	108
A.2. Procédure .....	109
 B. Analyse ponctuelle de l'eau par spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	110
B.1. Principe.....	110
B.2. Procédure.....	111
 C. Analyse ponctuelle de l'eau par la méthode ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis).....	114
C.1. Dispositif expérimental : la microsonde nucléaire.....	114
C.1.1. Principe général de l'ERDA .....	115

C.1.2. Principes de la RBS et du PIXE .....	116
C.2. Procédure.....	117
C.2.1. Préparation des échantillons .....	117
C.2.2. Procédure expérimentale .....	117
C.2.3. Mode opératoire.....	118
C.2.4. Analyse des spectres.....	119
 D. Caractérisation des échantillons expérimentaux par analyse de films et d'images .....	121
D.1. Traitement des films.....	121
D.1.1. Films réalisés dans la cellule à enclumes de diamants.....	121
D.1.2. Films réalisés dans l'autoclave transparent .....	121
D.2. Paramètres texturaux des échantillons vésiculés .....	122
D.2.1. Taille des bulles.....	122
<i>D.2.1.1. Echantillons trempés en cellule à enclumes de diamants.....</i>	<i>123</i>
<i>D.2.1.2. Echantillons trempés en autoclave transparent.....</i>	<i>123</i>
D.2.2. Densité numérique de bulles .....	123
<i>D.2.2.1. Echantillons trempés en cellule à enclumes de diamants.....</i>	<i>124</i>
<i>D.2.2.2. Echantillons trempés en autoclave transparent.....</i>	<i>124</i>
 <b>Chapitre IV – Etude <i>in situ</i> du dégazage d'un magma rhyolitique en décompression et à température décroissante .....</b>	<b>127</b>
A. Présentation des expériences de décompression .....	128
A.1. Les matériaux de départ .....	128
A.2. Protocole des décompressions .....	128
A.2.1. Montage expérimental.....	128
A.2.2. Protocole expérimental.....	129
 B. Résultats des expériences de décompression .....	133
B.1. La nucléation.....	133
B.1.1. Conditions initiales des expériences de décompression .....	133

B.1.2. Pression de nucléation, pression de sursaturation .....	140
<i>B.1.2.1. Influence du taux de décompression .....</i>	<i>141</i>
<i>B.1.2.2. Influence de la taille du globule de liquide silicaté.....</i>	<i>124</i>
B.1.3. Densité numérique de bulles.....	143
B.2. Croissance des bulles .....	146
B.3. Etude de la coalescence des bulles.....	153
B.3.1. Les événements de coalescence.....	153
B.3.2. Rayons des bulles .....	159
B.3.3. Lois de croissance.....	159
B.3.4. Cinétique de la coalescence .....	163
B.4. Conclusions .....	165

## **Chapitre V – Etude *in situ* du dégazage d’un magma rhyolitique en décompression et à température constante..... 169**

A. Stratégies expérimentales adoptées en autoclave à chauffage interne transparent .....	170
A.1. Synthèse des produits de départ.....	170
A.1.1. Choix des compositions des matériaux de départ .....	170
A.1.2. Synthèse du verre initial .....	170
A.1.3. Hydratation du verre.....	170
<i>A.1.3.1. Conditions d’hydratation des verres .....</i>	<i>170</i>
<i>A.1.3.2. Préparation des capsules .....</i>	<i>171</i>
<i>A.1.3.3. Caractérisation des verres de départ .....</i>	<i>172</i>
A.2. Les expériences de décompression en autoclave à chauffage interne transparent .....	176
A.2.1. Montage expérimental .....	176
A.2.2. Protocole expérimental.....	176
B. Résultats des expériences de décompression .....	179
B.1. Teneurs en eau des échantillons avant nucléation .....	182
B.1.1. Calculs de diffusion .....	183

<i>B.1.1.1. Diffusion pendant la montée en température</i> .....	183
<i>B.1.1.2. Diffusion pendant la décompression</i> .....	183
<i>B.1.1.3. Diffusion pendant la trempe</i> .....	185
<i>B.1.1.4. Distance caractéristique de diffusion totale</i> .....	185
B.1.2. Mesures de la teneur en eau des échantillons non vésiculés .....	186
B.1.3. Détermination des lois de perte en eau .....	188
B.2. Pression de nucléation .....	191
B.2.1. Détermination des pressions de nucléation .....	191
B.2.2. Détermination des teneurs en eau au moment de la nucléation .....	191
B.2.3. Influence de divers paramètres sur les pressions de nucléation .....	195
<i>B.2.3.1. Influence de la teneur en eau</i> .....	195
<i>B.2.3.2. Influence du taux de décompression</i> .....	196
<i>B.2.3.3. Influence de la température</i> .....	197
B.3. Texture des échantillons trempés .....	199
B.3.1. Description des échantillons .....	199
B.3.2. Population et tailles de bulles .....	202
B.3.3. Coalescence .....	204
B.3.4. Teneurs en eau des produits trempés .....	207
B.4. Vésicularité et densité numérique de bulles .....	212
B.4.1. La vésicularité .....	212
B.4.2. La densité numérique de bulles .....	214
B.4.3. Influence de divers paramètres sur la densité numérique de bulles .....	217
C. Discussion .....	219
C.1. Perte en eau des verres expérimentaux : importance et applicabilité .....	219
C.2. Nucléation des bulles : influence de la teneur en eau et du taux de décompression .....	220
C.2.1. Pression de nucléation, pression de sursaturation .....	221
C.2.2. Densité numérique de bulles .....	223
C.3. Croissance et coalescence de bulles .....	225
<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>227</b>

<b>Liste des figures.....</b>	<b>233</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>239</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>241</b>
<b>Références.....</b>	<b>251</b>



---

# Introduction

---



Il est aujourd'hui acquis que la dynamique des éruptions volcaniques est régie principalement par le processus de dégazage des magmas qui remontent depuis la chambre magmatique jusqu'à la surface. En effet, quel que soit le contexte géodynamique considéré, les magmas silicatés contiennent des éléments volatils en teneurs variables qui sont dissous dans le magma sous l'effet de la pression et de la température. A la faveur d'une baisse de la solubilité des volatils dissous (le plus souvent à cause de la baisse de pression pendant la remontée), ceux-ci seront en sursaturation dans le magma, il y aura formation de bulles de gaz : c'est la nucléation. Ces bulles de gaz vont croître et éventuellement coalescer au fur et à mesure de la remontée du magma en route vers la surface. On appelle vésiculation l'enchaînement des trois processus de nucléation, croissance et coalescence.

L'étude du processus de vésiculation est une étape indispensable pour mieux comprendre la dynamique des éruptions volcaniques, notamment pour les magmas riches en silice associés à un dégazage explosif, potentiellement dangereux pour les populations habitant autour de ces volcans.

Pour étudier le processus de vésiculation, plusieurs approches sont possibles. La première approche consiste à établir des modèles physiques théoriques pour simuler la nucléation, la croissance et la coalescence des bulles de gaz dans un magma en décompression, et notamment la dynamique de la vésiculation. Pour cela, les paramètres thermodynamiques du système magma + gaz dissous (+ cristaux) de pression, température et teneur en volatils dissous, ainsi que le taux de décompression sont pris en compte.

Une deuxième approche consiste à étudier les produits naturels issus des éruptions explosives, principalement des ponce, et d'étudier les paramètres texturaux de ces échantillons. On détermine ainsi la densité numérique de bulles (nombre de bulles par unité de volume), la distribution des tailles de bulles, la forme des bulles, la vésicularité (fraction volumique de bulles dans l'échantillon). Cela permet d'apporter des informations plus ou moins directes sur le dégazage subi par l'échantillon au cours de sa remontée et sur les différents processus de nucléation, croissance et coalescence.

La troisième approche, et c'est celle qui va nous intéresser préférentiellement, est l'approche expérimentale. Il s'agit de reconstituer en laboratoire les conditions de pression et de température régnant dans les chambres magmatiques et dans le conduit volcanique, et de simuler le processus de vésiculation au cours de la décompression d'un liquide silicaté hydraté représentant le magma.

Habituellement, la remontée du magma dans le conduit volcanique et le dégazage associé sont simulés par des expériences de vésiculation en décompression dans des outils de type autoclave, à haute température et température constante (*e.g.* Gardner *et al.*, 1999, 2000 ; Hurwitz & Navon, 1994 ; Mourtada-Bonnefoi & Laporte, 1999, 2002). Les échantillons vésiculés sont trempés, après l'expérience de décompression, puis étudiés. Mais cette caractérisation après l'expérience, une fois l'échantillon trempé, est limitée parce que la nucléation, la croissance et la coalescence des bulles de gaz ne sont pas observées directement, *in situ*, mais seulement étudiées sur les verres vésiculés résultant des expériences de décompression.

Il n'existe que deux études *in situ* sur le processus de vésiculation, mais ces deux études ne sont pas directement applicables aux conditions P-T de la remontée du magma vers la surface.

La première étude *in situ* a été réalisée par Bagdassarov *et al.* (1996). Ils ont étudié la croissance de bulles d'eau dans une rhyolite naturelle hydratée avec une teneur en eau d'environ 0,15 %pds dans une platine chauffante. Ces expériences apportent la première observation directe du processus de vésiculation, elles ont été réalisées à haute température (625-925°C) et à pression ambiante. Ces conditions P-T sont donc plus représentatives du processus d'évolution du dégazage dans un dôme en formation et en cours de refroidissement que de la remontée du magma dans le conduit volcanique.

La deuxième étude *in situ* a été réalisée par Martel & Bureau (2001). Elles ont étudié la croissance de bulles d'eau dans un haplogranite synthétique très largement sursaturé en eau (~ 12-30 %pds) dans une cellule à enclumes de diamants, en pression et en température. Ces expériences apportent une observation et une caractérisation en temps réel de la croissance des bulles d'eau en décompression, mais avec une baisse drastique de la température en même temps que la pression. De plus, cette étude est réalisée pour des pressions très élevées (7-21 kbar) et des teneurs en eau très fortes (12-30 %pds), en marge des conditions proches des conditions P-T-H<sub>2</sub>O naturelles d'un magma rhyolitique hydraté remontant dans le conduit volcanique, mais plus proche des conditions éruptives de basaltes.

Il existe donc actuellement des études expérimentales permettant tout d'abord de simuler la remontée du magma vers la surface, donc dans des conditions P-T proches des conditions naturelles, mais en aveugle, sans observation directe de la dynamique du processus de vésiculation. D'autre part, il existe quelques études *in situ* permettant de caractériser en temps réel le processus de vésiculation mais les conditions P-T ne sont alors pas celles

correspondant à la remontée du magma mais plutôt applicables à la vésiculation dans le cas de la formation et de l'évolution d'un dôme (HT mais P ambiante, ou décompression associée au refroidissement). Mais il n'existe pas d'étude réunissant les conditions d'observation et les conditions P-T correspondant à la remontée du magma jusqu'à la surface (décompression, T constante et élevée).

Nous avons donc tenté d'observer et de caractériser la cinétique de la nucléation, de la croissance et la coalescence de bulles d'eau dans un magma rhyolitique au cours d'une décompression. Pour cela nous avons réalisé des expériences de vésiculation sur des verres synthétiques de composition haplogranitique, à haute pression (3-12 kbar), haute température (700-1000°C) et hydratés à des teneurs en eau allant de 6 à 18 %pds suivant les expériences et les outils expérimentaux utilisés.

L'objectif de ce travail de thèse est donc de suivre en temps réel et de caractériser le processus de vésiculation dans un magma haplogranitique au cours d'une décompression.

Le premier objectif est technique. Il consiste à mettre au point des outils expérimentaux déjà existant pour des études *in situ* et de les adapter afin de suivre le processus de vésiculation en temps réel, en pression et en température, au cours du temps.

Le deuxième objectif est scientifique et s'attache à apporter des données nouvelles sur l'évolution en temps réel de la nucléation homogène, la croissance, la coalescence de bulles d'eau dans un magma rhyolitique hydraté en décompression, en simulant l'ascension du magma depuis la chambre magmatique jusqu'à la surface.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres.

Le premier chapitre dresse une revue des différentes études sur le dégazage des magmas en général. Un aperçu rapide est fait sur les études qui caractérisent les textures des échantillons naturels ponceux, sur les modèles théoriques de la vésiculation, et enfin sur les études expérimentales existantes.

Le deuxième chapitre présente les deux types d'outils expérimentaux utilisés dans ce travail : les autoclaves à chauffage interne et les cellules à enclumes de diamants. Les développements techniques que nous avons apportés sur ces outils pour les adapter à la problématique de la vésiculation dans les magmas rhyolitiques sont présentés dans ce chapitre.

Le troisième chapitre présente les techniques analytiques utilisées pour la caractérisation des échantillons expérimentaux, avant et après expériences. Les techniques de caractérisation en

eau ainsi que les techniques analytiques de traitement des images sont présentées dans cette section.

Le quatrième chapitre porte sur le suivi en temps réel du processus de vésiculation lui-même en décompression et à température variable en cellules à enclumes de diamants. Les résultats que nous avons obtenus sont ensuite discutés et mis en perspective avec les différents travaux existant déjà sur cette problématique.

Le cinquième chapitre présente les expériences de vésiculation en décompression et à température constante en autoclave à chauffe interne transparent. Les résultats concernant l'observation du processus de vésiculation *in situ* en P et T seront présentés et discutés.

Le dernier chapitre présente une synthèse des principaux résultats, les implications volcanologiques et les perspectives envisagées.



---

# Chapitre I

## Contexte scientifique de l'étude

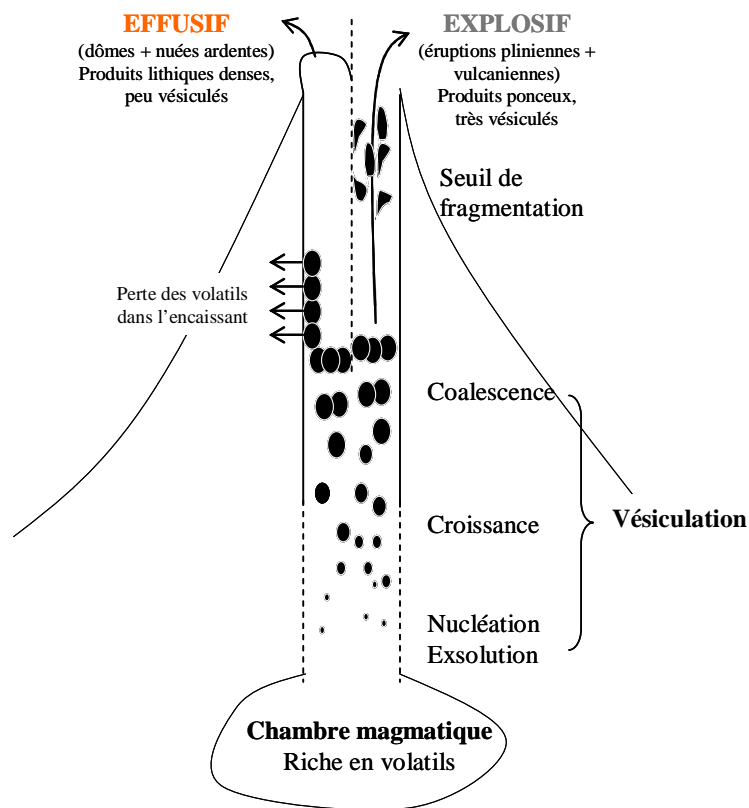
---

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes études existantes sur le dégazage des magmas rhyolitiques au cours de leur remontée depuis la chambre magmatique jusqu'à la surface, à l'origine des éruptions explosives violentes. L'objectif final de ce type d'études est la prévision des risques volcaniques associés à ce type d'éruption, notamment pour la protection des populations vivant autour de ces volcans. On peut se rappeler les éruptions catastrophiques du Vésuve de l'an 79 ou de la Montagne Pelée (Martinique) en 1902.

La section A présente d'abord le principe général du fonctionnement d'un volcan et plus particulièrement les processus associés au dégazage du magma au fur et à mesure de leur remontée. L'étude du dégazage des magmas peut se faire par plusieurs approches, qui sont détaillées ensuite : l'approche naturelle qui consiste à étudier les textures des dépôts des éruptions explosives, et plus spécifiquement les ponces (section B) ; l'approche théorique, qui consiste à élaborer des modèles à partir des paramètres physico-chimiques qui contrôlent la nucléation et la croissance des bulles (section C) ; et l'approche expérimentale qui consiste à simuler en laboratoire le dégazage des magmas afin de définir les conditions de pression (P), de température (T) et de teneur en volatils (X) qui contrôlent le dégazage au cours de l'ascension du magma dans le conduit volcanique.

## A. Cadre scientifique : dynamique éruptive et dégazage des magmas acides

Le dégazage des magmas contrôle en partie la physique et dynamique des éruptions volcaniques (*e.g.* Sparks, 1978), et notamment la perte ou non des gaz depuis le magma vers l'encaissant lors de la remontée dans le conduit volcanique. Ainsi, une remontée lente peut permettre aux bulles nucléées dans le liquide silicaté de coalescer, donc d'augmenter la perméabilité du magma, et de favoriser la perte des volatils vers l'encaissant. Cela se traduit en surface par une éruption effusive (Eichelberger *et al.*, 1986). Par contre, si la remontée du magma dans le conduit est rapide, les bulles formées n'ont pas le temps de coalescer et le magma arrive à la surface en surpression, provoquant une éruption explosive (Jaupart & Allègre, 1991 ; voir Figure I.1).



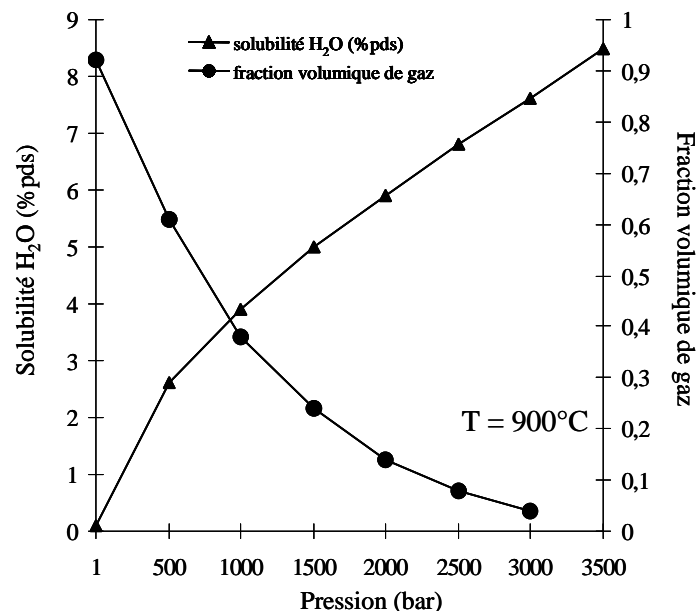
**Figure I.1 – Schéma synthétique du fonctionnement d'un volcan depuis la chambre magmatique jusqu'à la surface**



Qu'ils soient plutôt acides ( $\text{SiO}_2 > 66$  %pds, type rhyolite) ou basiques ( $\text{SiO}_2 < 52$  %pds, type basalte), les magmas contiennent des teneurs variables en éléments volatils, majoritairement  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , S, Cl et F.

En profondeur, ces composés sont dissous dans le liquide silicaté. Or si la pression lithostatique ambiante diminue, si la température augmente ou si la teneur en volatils augmente (par exemple par cristallisation de minéraux anhydres), la capacité de ces gaz à rester dissous va diminuer. Le magma devient sursaturé en éléments volatils et il y a formation d'une phase gazeuse : c'est l'exsolution des gaz dissous.

La solubilité des gaz dissous dans un liquide silicaté a été largement étudiée en fonction de différents paramètres comme la composition chimique du liquide silicaté, la composition chimique et la teneur des gaz dissous, la pression, la température (Figure I.2). Citons par exemple les études expérimentales sur la solubilité de l'eau dans différents types de compositions magmatiques, des magmas de type haplogranite (*e.g.* Holtz *et al.*, 1995 ; Behrens, 1995) à des magmas de type trachyte (Di Matteo *et al.*, 2004) ou basaltique (Dixon & Stolper, 1995). La solubilité du système  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  est également bien connue (*e.g.* Behrens *et al.*, 2004 ; Papale *et al.*, 2006).



**Figure I.2 – Solubilité de l'eau d'après Zhang (1999) et fraction volumique de gaz d'après Jaupart & Allègre (1991) en fonction de la pression**

Si l'on se place dans le cas simplifié d'un magma remontant dans le conduit volcanique depuis la chambre magmatique, contenant une teneur en volatils fixée, la baisse de pression due à la remontée du magma résulte en la saturation du liquide silicaté en volatils. Si le système est à l'équilibre, et lorsque le seuil de saturation en volatils du liquide silicaté est dépassé, il y a exsolution des gaz et formation de petites molécules de gaz, c'est la nucléation. On parle de nucléation homogène lorsque les nucléi sont répartis de manière uniforme et aléatoire dans le liquide silicaté ; on parle de nucléation hétérogène lorsque celle-ci a lieu sur des sites préférentiels, comme les cristaux.

Si les nucléi formés sont stables, il y aura croissance des bulles, par deux processus majoritaires. Le premier processus est le transfert de masse par diffusion des éléments volatils depuis le magma vers le nucléus. Le deuxième processus est l'augmentation du volume molaire du gaz, due à la baisse de la pression ambiante lors de la remontée, et qui permet la croissance et l'expansion de la bulle (Figure I.2).

Lorsque les bulles atteignent une taille suffisamment grande, et si elles sont suffisamment proches, il peut y avoir coalescence : les deux bulles, de taille équivalente, se touchent et le film de liquide silicaté entre les deux bulles se rompt.

Si deux bulles sont de taille différente, il y a formation d'une seule bulle par diffusion de la petite bulle vers la grosse bulle : ce processus est appelé mûrissement d'Ostwald.

Ces deux processus permettent d'augmenter la perméabilité du magma, qui a donc plus de facilité à perdre ces gaz vers l'encaissant.

Lorsque la vésicularité atteint un seuil de l'ordre de 70-80%, les bulles se connectent entre elles, il y a fragmentation du magma (Sparks, 1978). La fragmentation peut avoir lieu soit en profondeur (éruptions pliniennes), soit proche de la surface (cas des déferlantes qui fragmentent à la base du dôme).

Afin de mieux comprendre les mécanismes qui régissent les éruptions volcaniques, aussi bien les éruptions effusives qu'explosives, il est nécessaire de comprendre, par l'intermédiaire de modèles théoriques, les processus physiques mis en jeu lors de la remontée du magma, ou de reconstituer, par des simulations expérimentales, la texture des produits émis par les éruptions explosives que l'on retrouve en surface. Les sections suivantes présentent un état de l'art sur les processus de dégazage des magmas, regroupant les études naturelles, théoriques et expérimentales.

## B. L'approche par l'étude des textures des échantillons naturels

Une des approches pour essayer de comprendre le processus de vésiculation est d'étudier les produits émis par les éruptions explosives et les dépôts pyroclastiques, et plus spécifiquement les ponces. En effet, les ponces sont des morceaux de magma, issus de la fragmentation, et qui ont été trempés en arrivant à la surface. Leur densité est généralement inférieure à celle de l'eau ( $< 1000 \text{ kg.m}^{-3}$ ) et elles sont composées principalement de phénocristaux, de verre silicaté trempé et de vides. Ces vides correspondent aux bulles qui ont nucléé, crû puis éventuellement coalescé avant la fragmentation du magma et son refroidissement. Il est donc communément admis que les ponces sont les témoins du processus de vésiculation qui a eu lieu dans le conduit volcanique avant l'éruption, depuis l'exsolution des bulles jusqu'à la fragmentation et la trempe (*e.g.* Whitham & Sparks, 1986 ; Thomas *et al.*, 1994 ; Cashman & Mangan, 1994).

De nombreuses études sur des éruptions explosives majeures se sont focalisées sur l'étude des morphologies des ponces pliniennes et des ponces provenant de dépôts pyroclastiques. Citons par exemple l'étude de l'éruption du Mont St Helens en 1980 (Sparks & Brazier, 1982 ; Cashman & Mangan, 1994 ; Klug & Cashman, 1994 ; Gardner *et al.*, 1996) ou l'éruption de 1991 du Mont Pinatubo (Polacci *et al.*, 2001).

Les caractéristiques morphologiques en termes de vésicularité, forme des bulles, taille des bulles, nombre de bulles, et enfin de distribution de taille des bulles permettent d'apporter des informations sur le processus de vésiculation subi par la ponce, donc sur l'histoire de l'éruption, en terme de vitesses de remontée, cinétique de nucléation, de croissance et de coalescence.

Le premier paramètre textural important est la vésicularité, soit le volume occupé par les bulles par rapport au volume total de l'échantillon considéré, exprimé en % vol. Les vésicularités des ponces peuvent varier de moins de 60% à plus de 95% (cas des réticulites basaltiques), avec une moyenne comprise entre 70 et 80% (*e.g.* Sparks & Brazier, 1982 ; Heiken, 1987 ; Klug *et al.*, 2002), en accord avec le seuil de fragmentation pour les ponces de 75 à 83 % déterminé par Sparks (1978). Il peut exister des gradients de vésicularité pour les ponces provenant d'une même éruption, et même au sein d'une seule population

d'échantillons, ce qui peut refléter des changements dans les dynamismes éruptifs (Thomas *et al.*, 1994) ou des changements de taux de remontée (Gardner *et al.*, 1996).

Le deuxième paramètre textural important est la densité numérique de bulles, notée  $d_{nb}$  (Tableau I.1). Elle reflète la cinétique du processus de vésiculation, de la nucléation jusqu'à la coalescence (Toramaru, 1989 ; 1990). Les variations de la  $d_{nb}$  apportent des informations sur les vitesses d'ascension des magmas (Toramaru, 2006) et sur l'étendue de la coalescence. Si l'on suppose un système à l'équilibre, il est possible de déterminer des taux de nucléation (Wilson *et al.*, 1980 ; Klug & Cashman, 1994).

**Tableau I.1 – Densités numériques de bulles et rayons moyens des bulles mesurées dans des ponces provenant de quelques éruptions volcaniques majeures**

Eruption	Référence	$D_{nb_{mov}} (m^{-3})$	$R_{mov} (\mu m)$
Mt St Helens, 1980	Klug & Cashman, 1994	$8,2 \cdot 10^{15}$	20 à 80
Pinatubo, 1991	Polacci <i>et al.</i> , 2001	$1,0 \cdot 10^{15}$	11 à 25
Mount Mazama	Klug <i>et al.</i> , 2002	$1,2 \cdot 10^{16}$	15 à 20
Izu Oshima, 1986	Toramaru, 2006	$2,1 \cdot 10^{13}$	nd

Le dernier paramètre textural est la taille des bulles et la distribution de taille des bulles. C'est l'un des paramètres clés, qui peut être directement relié aux modèles théoriques (*e.g.* Toramaru, 1989 ; 1990). Les distributions de tailles des vésicules dans les ponces peuvent être unimodales, représentant alors un événement de nucléation homogène qui n'a pas été modifié par des processus comme la coalescence (Toramaru, 1989 ; 2006 ; Blower *et al.*, 2002). Cependant elles sont le plus souvent bimodales, avec une population de petites bulles issues de la croissance après la nucléation et une population de grosses bulles issues de la coalescence. Elles représentent les derniers stades de l'expansion et de la coalescence juste avant la fragmentation (*e.g.* Heiken, 1987 ; Whitham & Sparks, 1986 ; Orsi *et al.*, 1992 ; Cashman & Mangan, 1994).

En supposant qu'il n'y a pas de modifications majeures entre le moment de la fragmentation et la trempe, l'étude des textures des ponces rhyolitiques permet d'apporter des informations majeures sur le processus de vésiculation, mais ne permet pas de suivre l'évolution des différents processus au cours de l'ascension du magma puisque la ponce représente l'état final de la porosité (on ne voit pas la nucléation, la croissance, la coalescence).

## C. L'approche théorique : principes de la nucléation, la croissance et la coalescence

### C.1. La nucléation

Lorsque la saturation en volatils du liquide silicaté est atteinte, il y a nucléation des bulles. Si la nucléation a lieu dans le liquide silicaté parfaitement uniforme elle est dite homogène.

Le processus physique de la nucléation homogène d'une bulle dans un liquide est étudié depuis les années 1950 (*e.g.* Fisher, 1948 ; Hirth *et al.*, 1970) : c'est la théorie classique de la nucléation homogène. Elle utilise les propriétés thermodynamiques macroscopiques (énergie, pression, température, tension de surface) pour un système dont les phases sont de taille microscopique. La première application de ces modèles physiques à la nucléation d'une bulle d'eau dans un liquide silicaté a été réalisée par Sparks (1978). D'autres modèles sont basés sur cette théorie, comme par exemple Sparks *et al.* (1994) ou Navon & Lyakhovsky (1998).

Dans un liquide silicaté, la nucléation homogène commence par la formation d'un petit amas de molécules de gaz, due à une fluctuation locale de la concentration en volatils.

L'énergie nécessaire pour former un nucléus critique, dans un volume fini de liquide silicaté peut être calculée. Cette énergie est directement liée à la différence de pression ( $\Delta P$ , en Pa) du gaz entre la bulle et le liquide silicaté. Elle est calculée par :

$$\Delta G = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta P^2} \quad \text{Equation I.1}$$

Avec  $\Delta G$  le terme d'énergie de formation d'un nucléus,  $\sigma$  la tension de surface ( $\text{N.m}^{-1}$ ).

On peut définir un rayon critique de nucléus ( $m$ ) au-delà duquel la bulle de gaz est maintenue :

$$R_c = \frac{2\sigma}{\Delta P} \quad \text{Equation I.2}$$

En supposant que la formation des nucléi est due à des fluctuations au hasard et obéit donc à des lois statistiques, la théorie classique de la nucléation permet de calculer un taux de nucléation :

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) \quad \text{Equation I.3}$$

Avec  $J_0$  le terme pré-exponentiel (lié à la distribution statistique des molécules de gaz dans le liquide silicaté),  $\Delta G$  le terme d'énergie de formation d'un nucléus,  $k$  la constante de Boltzmann ( $\text{J.K}^{-1}$ ) et  $T$  la température (K).

On peut ainsi déterminer la pression de sursaturation  $\Delta P_n$  nécessaire pour initier la nucléation pour un taux de nucléation fixé (Hirth *et al.*, 1970 ; Hurwitz & Navon, 1994) :

$$\Delta P_n = \sqrt{\frac{16\pi\sigma^3}{3kT \ln(J_0/J)}} \quad \text{Equation I.4}$$

La théorie prédit qu'il est nécessaire d'avoir de très fortes pressions de sursaturation, de l'ordre du kbar pour que débute la nucléation homogène. Cette théorie a également été appliquée à la nucléation de bulles de  $\text{CO}_2$  dans des magmas basaltiques, type MORB (Bottinga & Javoy, 1990).

Toramaru (1989) présente un modèle permettant de calculer un taux de nucléation et une densité numérique de bulles, et étudie l'évolution de la distribution de taille des bulles au fur et à mesure de la vésiculation, donc de la profondeur. Yamada *et al.* (2005) ont étudié plus spécifiquement l'évolution du taux de nucléation, de la dnb, et de la concentration en volatils. Ils ont appliqué leur modèle à des expériences de décompression, permettant ainsi d'estimer une tension de surface pour un liquide silicaté hydraté en eau à 7 %pds. Cependant ces deux études ne tiennent pas compte de l'effet de la viscosité sur la nucléation.

Toramaru (1995) propose un modèle qui permet de calculer, en tenant compte de la viscosité (variant de  $10^5$  à  $10^8$  Pa.s) et en fonction de la teneur en eau du liquide silicaté, un taux de nucléation ainsi que la dnb.

Toramaru (2006) montre que la dnb est directement reliée au taux de décompression. Il propose alors un modèle qui permet de calculer le taux d'ascension d'un magma en fonction de la dnb observée dans les échantillons naturels (Figure I.3).



## C.2. La croissance

Tous les modèles de croissance des bulles (taille de la bulle en fonction du temps) dans un liquide silicaté reprennent la formulation de Rayleigh (1917) et de Scriven (1959) qui décrivent, sous forme mathématique, la dynamique de croissance d'une bulle unique à pression constante dans un liquide incompressible visqueux sursaturé en volatils.

Sparks (1978) a appliqué cette formulation pour écrire un modèle numérique de croissance d'une bulle unique dans un liquide de type silicaté à forte viscosité. Il a étudié les effets des processus de diffusion et d'expansion sur la loi de croissance de la bulle.

Certains modèles décrivent une croissance par diffusion des molécules de gaz du liquide silicaté vers l'interface liquide/bulle uniquement (Proussevitch *et al.*, 1993) ou une croissance par déformation visqueuse du liquide silicaté autour de la bulle uniquement (Barclay *et al.*, 1995).

Les modèles les plus complets décrivent la croissance d'une bulle dans un liquide silicaté visqueux en tenant compte de la diffusion, de l'expansion par déformation visqueuse, de la décompression et des variations des propriétés du liquide silicaté (Toramaru, 1995 ; Proussevitch & Sahagian, 1998 ; Lensky *et al.*, 2004).

Tous les modèles de croissance d'une bulle de gaz dans un liquide visqueux se basent sur des équations communes.

Le premier processus mis en jeu est la diffusion des volatils du liquide silicaté vers la bulle. En effet, lorsqu'un nucléus se forme, soit son rayon est inférieur au rayon critique (déterminé par l'équilibre chimique et thermodynamique du système) et la bulle disparaît ; soit son rayon est supérieur au rayon critique et la bulle grossit grâce à un flux diffusif qui se forme vers la bulle.

L'équation de diffusion s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad \text{Equation I.5}$$

Avec C la concentration en volatils dans le liquide silicaté (%pds), t le temps (s), v la viscosité du liquide silicaté (Pa.s), r le rayon de la bulle (m) et D le coefficient de diffusion ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ).

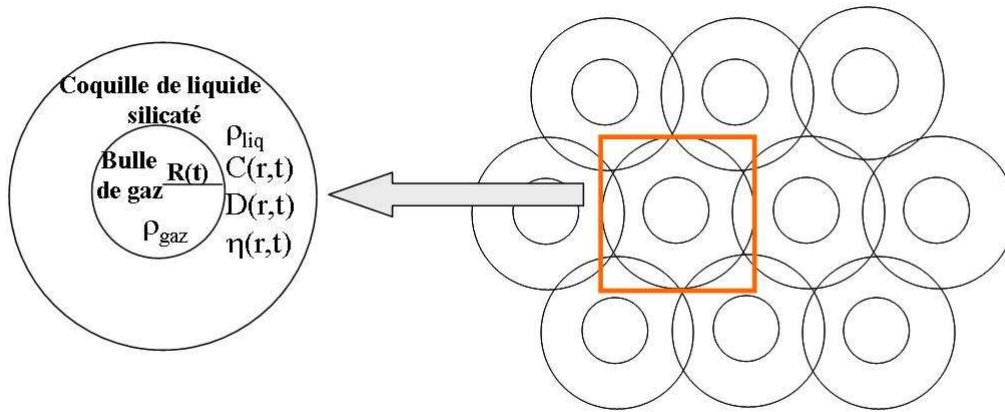


Pour résoudre cette équation, différentes hypothèses simplificatrices sont possibles suivant les cas envisagés.

Par exemple, pour le cas des liquides silicatés visqueux, l'équation de diffusion se simplifie et permet d'obtenir la solution analytique suivante pour la loi de croissance (Lyakhovsky *et al.*, 1996) :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( Dr^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 0 \quad \text{Equation I.6}$$

Les conditions aux limites pour résoudre cette équation utilisent la conservation de la masse de gaz entre le liquide silicaté et la bulle. Ces conditions limites sont déterminées soit pour un système de bulle unique (Sparks, 1978) soit pour un système multi-bulles (Proussevitch *et al.*, 1993) où chaque cellule considérée est constituée d'une bulle de gaz entourée par une coquille de liquide silicaté de volume fini (Figure I.4).



**Figure I.4 – Schéma du système multi-bulles**  
{ d'après Proussevitch *et al.*, 1993 ; Lensky *et al.*, 2004 }

Ensuite, les équations de continuité et des moments permettent de tenir compte de la déformation visqueuse du liquide silicaté autour de la bulle en terme de densité et de viscosité de ce liquide (*e.g.* Scriven, 1959 ; Sparks, 1978 ; Toramaru, 1989 ; Proussevitch *et al.*, 1993 ; Toramaru, 1995).

Enfin, l'équation de Navier-Stokes permet de relier les termes de pression du gaz dans la bulle, de pression ambiante, de tension de surface et de résistance visqueuse du liquide silicaté (Navon & Lyakhovsky, 1998). Pour un fluide newtonien incompressible de viscosité constante, pour une cellule constituée d'une bulle et d'une coquille de liquide silicaté (Proussevitch *et al.*, 1993) cette équation est simplifiée selon la formulation suivante :

$$P_g - P_f = \frac{2\sigma}{R} + 4\eta v_R \left( \frac{1}{R} - \frac{R^2}{S^3} \right) \quad \text{Equation I.7}$$

Avec  $P_g$  la pression de gaz (Pa),  $P_f$  la pression finale (Pa),  $\eta$  la viscosité du liquide silicaté (Pa.s),  $v_R$  le taux de croissance ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $R$  le rayon de la bulle (m) et  $S$  le rayon de la cellule {bulle + liquide silicaté} (m).

Il est possible de déterminer deux échelles de temps pour les deux processus de diffusion des espèces volatiles et de déformation visqueuse du liquide silicaté (Lyakhovsky *et al.*, 1996).

Le terme de diffusion s'écrit :

$$\tau_d = \frac{R^2}{D} \quad \text{Equation I.8}$$

Avec  $R$  le rayon de la bulle (m) et  $D$  le coefficient de diffusion ( $\text{m.s}^{-1}$ ).

Le terme d'expansion s'écrit :

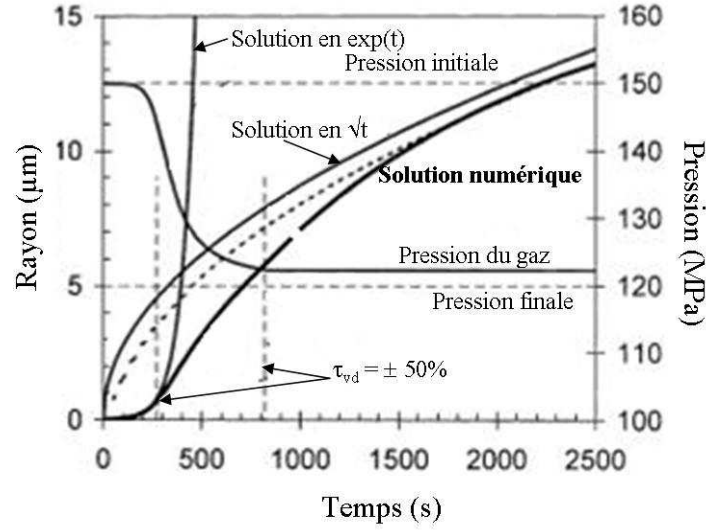
$$\tau_v = \frac{\eta}{\Delta P} \quad \text{Equation I.9}$$

Avec  $\eta$  la viscosité (Pa.s) et  $\Delta P$  la baisse de pression (Pa).

On détermine le nombre de Péclet (Pe) comme le rapport entre ces deux nombres sans dimension.

$$Pe = \frac{\tau_d}{\tau_v} = \frac{\Delta P R^2}{\eta D} \quad \text{Equation I.10}$$

Le nombre de Péclet indique quel processus entre la diffusion et l'expansion contrôle la croissance de la bulle. Navon *et al.* (1998) montrent qu'aux tous premiers instants de la croissance, c'est la résistance visqueuse du liquide silicaté qui limite la croissance, qui est ensuite contrôlée par la diffusion des espèces volatiles (Figure I.5).



**Figure I.5 – Lois de croissance d'une bulle pour une pression finale constante**  
{tiré de Navon *et al.*, 1998}

Toramaru (1995), Proussevitch & Sahagian (1996) et Lensky *et al.* (2004) introduisent un terme lié à la décompression, les modèles précédents considérant la croissance de la bulle à pression constante à partir d'un liquide silicaté sursaturé en volatils. Deux nombres sans dimension sont introduits :

$$\Theta_V = \frac{\tau_v}{\tau_{dec}} \quad \text{Equation I.11}$$

$$\text{Et } \Theta_D = \frac{\tau_{diff}}{\tau_{dec}} \quad \text{Equation I.12}$$

$$\text{Avec } \tau_{dec} = \frac{P_i}{\dot{P}_{amb}} \quad \text{Equation I.13}$$

Ce modèle propose des solutions analytiques pour déterminer quel processus contrôle la croissance des bulles dans un contexte thermodynamique donné : soit le taux de décompression, soit la déformation visqueuse du liquide silicaté, soit la diffusion des espèces volatils.

### C.3. La coalescence

Dans le cas de magmas siliceux, la viscosité des liquides silicatés ne permet pas de vitesse relative significative entre les bulles et le magma (sur le temps de la décompression). De ce fait, lorsque deux bulles sont suffisamment proches, et que leur taille devient suffisamment grande, le film de liquide silicaté entre les deux bulles peut se rompre et les amener à fusionner. Si l'on considère que la pression interne dans une bulle est égale à la pression externe ajoutée à la tension de surface à l'interface gaz/liquide silicaté, il peut y avoir coalescence. Si deux bulles proches sont de taille équivalente, elles vont fusionner pour diminuer leur pression interne. Si les deux bulles proches sont de taille différentes, la tension de surface de la petite bulle est supérieure à celle de la grosse bulle, la petite bulle aura donc tendance à diffuser vers la grosse bulle pour rétablir l'équilibre de pression : c'est le mûrissement d'Ostwald.

Ces deux processus jouent un rôle majeur dans l'évolution de la perméabilité du magma au fur et à mesure de la vésiculation, puisque c'est par ce biais que les bulles peuvent former des chenaux ou des poches de gaz dans le magma, pouvant amener à la perte des volatils vers l'encaissant et à la fragmentation du magma.

Il existe peu de données théoriques sur le processus de coalescence des bulles dans les magmas, puisqu'aucune expérience à ce jour ne permet l'observation directe de ce processus. Les modèles de coalescence de Sahagian (1985) et Gaonac'h *et al.* (1996a, 1996b) permettent de déterminer la vésicularité et la distribution de taille de bulles (dtb) pour des échantillons de type basaltique. L'étude de Sahagian *et al.* (1989) montre que les modèles proposés pour les textures des basaltes sont en accord avec les textures des échantillons naturels.

Les différents modèles de coalescence proposent de décrire la dynamique de la coalescence par trois échelles de temps qui caractériseraient le processus de coalescence (Cashman & Mangan, 1994 ; Klug & Cashman, 1994 ; Navon & Lyakhovsky, 1998 ; Proussevitch *et al.*, 1993 ; Toramaru, 1988 ; Sahagian *et al.*, 1989 ; Herd & Pinkerton, 1997). La première échelle de temps est le temps de résidence des bulles, donc le temps disponible pour la coalescence. La deuxième échelle de temps est le temps nécessaire pour que le film entre les deux bulles qui coalescent s'amincisse puis se rompe, sachant que la largeur du film de liquide silicaté est déterminée par la vitesse de croissance de la bulle et par la distance initiale entre deux bulles (soit la dnb). La troisième échelle de temps est le temps nécessaire pour que la bulle issue de

la coalescence retrouve une forme sphérique ; ceci est directement relié aux propriétés de rétractation du liquide silicaté.

Plus récemment, Lovejoy *et al.* (2004) ont proposé un modèle analytique de coalescence qui permet d'estimer la texture des échantillons vésiculés dans le cas de la remontée d'un magma dans le conduit volcanique, pour des éruptions explosives et effusives. La principale hypothèse de leur modèle est que le processus de coalescence est basé sur un processus d'échelle, c'est-à-dire ne dépendant que des rapports des volumes des bulles qui interagissent entre elles. Cela permet de simplifier les équations de coalescence (en termes de nombres sans dimension notamment) et d'introduire un terme lié à la décompression. Ils déterminent alors que la croissance se ferait tout d'abord par la diffusion des volatils vers les bulles nucléées. La coalescence deviendrait alors le processus dominant par rapport aux effets de diffusion et de tension de surface. La coalescence aurait lieu dans un premier temps bulle à bulle, pour une distribution de taille de bulles initiale fixée. Puis au fur et à mesure que la vésicularité augmente, la coalescence deviendrait un processus multi-interactions. Une fois un seuil de percolation atteint, le magma fragmente. Ce modèle est aujourd'hui l'un des seuls modèles théorique de coalescence permettant d'expliquer les textures des échantillons naturels vésiculés.

## D. L'approche expérimentale

Afin d'essayer de reproduire les textures des produits émis par les éruptions explosives, une autre approche est de simuler les conditions P-T-X subies par le magma au cours de sa remontée et d'étudier le processus de vésiculation. Les études directement représentatives du processus de vésiculation des conditions de remontée d'un magma vers la surface sont simulées par des expériences de décompression à haute pression (HP) et haute température (HT), sur des liquides silicatés hydratés de composition chimique variable, avec des taux de décompression variables et contrôlés, avec ou sans système d'observation.

### D.1. La nucléation

La première étude sur la vésiculation est celle de Murase & McBirney (1973), réalisée en température (800-1100°C) et à pression ambiante, sur des rhyolites naturelles hydratées à des teneurs en eau de 0,2 %pds. Les résultats montrent que le taux de nucléation, ainsi que la dnb, dépendent de la température. Ces premières expériences apportent des informations sur les textures des échantillons naturels, cependant elles ne sont pas représentatives des conditions naturelles de remontée d'un magma.

Les études expérimentales sur la nucléation au cours d'une décompression se focalisent soit sur la nucléation homogène (*e.g.* Mourtada-Bonnefoi & Laporte, 1999) soit sur la nucléation hétérogène (*e.g.* Gardner & Denis, 2004). Ces études concernent des séries d'expériences trempées à des pressions finales variables.

Les premiers résultats concernant la nucléation homogène montrent que l'on observe un retard à la nucléation lors de la décompression. En effet, lorsque le seuil de saturation des volatils dans le liquide silicaté décomprimé est atteint, il n'y a pas exsolution, et il est nécessaire d'avoir des sursaturations allant de quelques centaines de bar à plusieurs kbar pour qu'il y ait nucléation (*e.g.* Bagdassarov & Dingwell, 1993 ; Mourtada-Bonnefoi & Laporte, 1999).

Les premiers travaux expérimentaux sur la nucléation homogène en décompression ont été réalisés par Mourtada-Bonnefoi & Laporte (1999). Dans cette première étude, ils étudient la nucléation homogène dans des verres naturels rhyolitiques, hydratés à des teneurs en eau allant de 4 à 7 %pds et des teneurs en CO<sub>2</sub> jusqu'à 800 ppm. Les décompressions réalisées sont isothermes (800°C), instantanées, depuis la pression initiale de 2-2,8 kbar et jusqu'à une pression finale inférieure à 1-2 kbar, pression finale à laquelle sont maintenus les échantillons pendant un temps déterminé. Le principal résultat de leur étude est qu'il faut une très grande pression de sursaturation (> 1,5-2 kbar) pour générer une nucléation homogène dans les échantillons, produisant des bulles de taille petite et uniforme, et très nombreuses (dnb allant de 10<sup>13</sup> à 10<sup>15</sup> m<sup>-3</sup>).

Mangan & Sisson (2000) ont réalisé des expériences de décompression isotherme sur des rhyolites naturelles hydratées à des teneurs en eau de 5,2 %pds ou avec un mélange 4,2 %pds H<sub>2</sub>O + 640 ppm CO<sub>2</sub>, pour des taux de décompression allant de 0,03 à 35 bar.s<sup>-1</sup>. Ils déterminent un ΔP minimal de 1,5 kbar nécessaire pour initier la nucléation homogène, confirmant ainsi les résultats précédents.

Mourtada-Bonnefoi & Laporte (2002), sur le même type d'expériences, ont précisé le rôle de la composition chimique et de la teneur des éléments volatils présents dans le verre silicaté, en étudiant le rôle de l'ajout de CO<sub>2</sub> en quantités variables dans le système. La pression de sursaturation nécessaire pour initier la nucléation homogène augmente avec la baisse de la teneur en eau et augmente avec l'augmentation de la teneur en CO<sub>2</sub> dans le liquide.

Enfin Mourtada-Bonnefoi & Laporte (2004) ont étudié plus spécifiquement le rôle du taux de décompression (ou taux d'ascension du magma) sur la pression de nucléation et sur la dnb en faisant varier le taux de décompression de 0,3 à 10 bar.s<sup>-1</sup>. Ils démontrent ainsi que la pression de nucléation des bulles est indépendante du taux de décompression. A l'inverse, la dnb est dépendante du taux de décompression : plus celui-ci est élevé, plus la dnb est élevée, plus la taille moyenne des bulles est petite.

Ces résultats sont confirmés par l'étude menée par Cluzel (2007). Cependant, une extrapolation aux taux d'ascension naturels des magmas produit des valeurs de dnb beaucoup plus faibles que celles retrouvées dans les échantillons de ponces naturelles.

Hurwitz & Navon (1994) ont étudié la nucléation à HP (1,5 kbar) et HT (780-850°C) sur un liquide silicaté rhyolitique saturé en eau à 5 %pds et décomprimé à des taux allant de 100 bar.s<sup>-1</sup> à 1 kbar.s<sup>-1</sup>, et trempé à différentes pressions finales. Ils discutent le fait que la nucléation dans leurs expériences est uniquement de la nucléation hétérogène, même lorsque les  $\Delta P$  très élevés ( $\Delta P \sim 800$  bar) suggéreraient une nucléation homogène. Ils démontrent l'importance des oxydes de Fe-Ti comme sites de nucléation, et la plus faible efficacité des cristaux comme la biotite, l'apatite et le zircon.

Gardner & Denis (2004) ont étudié expérimentalement la nucléation hétérogène et notamment l'efficacité de différents types de cristaux comme sites de nucléation. Ils déterminent ainsi que les oxydes de Fe-Ti sont très efficaces, leur présence augmentant la dnb dans l'échantillon. La nucléation sur les cristaux d'hématite dépend du  $\Delta P$ . La nucléation sur les cristaux de plagioclase n'est pas efficace.

Gardner (2007a) a étudié plus spécifiquement l'influence de la viscosité sur la nucléation hétérogène et la croissance des bulles. Les expériences sont réalisées sur une rhyolite naturelle de viscosité variable (suivant la teneur en eau, de  $10^{6,6}$  à  $10^{9,4}$  Pa.s). Suivant le type de cristal, la nucléation a lieu ou non, confirmant les résultats de la précédente étude de Gardner & Denis (2004). Le résultat principal de leur étude est que les variations des taux de nucléation suivant les conditions expérimentales sont principalement dues aux changements de tension de surface entre le liquide silicaté et la phase gazeuse, directement liés aux changements de la viscosité du liquide silicaté et de la diffusion de l'eau en réponse aux variations de température.

Cluzel (2007) a étudié la cinétique de la nucléation hétérogène dans des rhyolites naturelles contenant des teneurs variables en cristaux d'hématite et de magnétite, hydratées à  $\sim 6$  %pds. Il détermine que la magnétite est un cristal favorisant la nucléation, puisque le  $\Delta P$  nécessaire à la nucléation est de l'ordre de 150 à 200 bar alors qu'elle est de l'ordre de 1,5 kbar pour la nucléation homogène sans cristal. Dans le cas de l'hématite, la pression nécessaire à la nucléation est de l'ordre de 1,3 kbar, très proche de la valeur du  $\Delta P$  pour la nucléation homogène.



## D.2. La croissance

Les premières études expérimentales sur la croissance des bulles d'eau dans des rhyolites naturelles ont été réalisées à pression atmosphérique et en température de bulles d'eau. Ces études permettent d'établir des lois de croissance en mesurant le rayon de la bulle en croissance en fonction du temps pour des teneurs en eau très faibles, inférieures à 0,2 %pds (Murase & McBirney, 1973 ; Bagdassarov *et al.*, 1996).

La première étude de Bagdassarov *et al.* (1996) a été réalisée *in situ* en température et à pression ambiante sur des rhyolites naturelles hydratées à 0,14 %pds ; les bulles observées sont des bulles existant préalablement dans le liquide silicaté avec un diamètre initial allant de 20 à 50  $\mu\text{m}$ . Cela sert à faciliter l'observation, qui est difficile. Ils montrent qu'il existe un temps de retard entre le moment de la sursaturation et le moment de la vésiculation, dû à la forte viscosité du liquide silicaté.

Les lois de croissance dans les conditions de ces deux études ont un début de type exponentiel, puis le rayon des bulles atteint une valeur finale constante. D'autres expériences ont été réalisées pour des teneurs en eau intermédiaires, de 1,3 à 2 %pds (Liu & Zhang, 2000). Les courbes de croissance s'écartent des lois en  $\sqrt{t}$ , prouvant ainsi le rôle important de la viscosité, notamment au départ de la croissance.

Cette première étude *in situ* a l'avantage de l'observation de la croissance en continu, cependant les conditions P-T-H<sub>2</sub>O ne reflètent pas les conditions naturelles des magmas en ascension dans un conduit volcanique.

Un autre type d'expériences concerne la croissance de bulles en P et T, à une pression constante pour des magmas allant d'une composition rhyolitique (Lyakhovsky *et al.*, 1996) à albitique (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Baker *et al.*, 2006) et des teneurs en eau entre 0,5 et 5,5 %pds. Ces expériences sont réalisées en trois étapes : une première étape d'hydratation à HP et HT pour saturer les échantillons en eau (suivant les lois de solubilité des gaz dans les magmas). La deuxième étape consiste à amener les échantillons à une pression initiale élevée (1,5 kbar à 4,5 kbar), puis de les décompresser très rapidement (instantanément ou à un taux de décompression de 10 bar.s<sup>-1</sup>) jusqu'à une pression finale maintenue sur un temps déterminé allant de quelques secondes à quelques heures. Enfin, les expériences se terminent par une trempe rapide. Ces expériences sont réalisées en aveugle, les lois de croissance sont déterminées à partir des échantillons trempés.

Lyakhovsky *et al.* (1996) montrent que les lois de croissance de bulle unique n'arrivent pas à reproduire de manière satisfaisante les données ; cependant le modèle de Proussevitch *et al.* (1993), qui tient compte de l'effet des bulles voisines sur la croissance, permet de retrouver parfaitement les données expérimentales. La croissance est dans ce cas là contrôlée par la diffusion, la viscosité n'ayant une influence sur la croissance que dans les premiers stades.

Baker *et al.* (2006) se placent dans le cas de liquides silicatés peu visqueux ( $10^{3,9-4,4}$  Pa.s). Ils montrent qu'il n'y a pas de temps de retard à la croissance lorsque la viscosité du liquide est faible, confirmant les résultats de travaux précédents (*e.g.* Hurwitz & Navon, 1994 ; Gardner *et al.*, 1999 ; Mourtada-Bonnefoi & Laporte, 2002). Suivant la composition chimique du liquide silicaté, les taux de croissance sont différents : les lois de croissance des liquides silicatés peu visqueux sont de type lois puissance, tandis que les lois de croissance des liquides silicatés plus visqueux sont de type logarithmique.

Le troisième type d'études est la croissance selon un taux de décompression contrôlé (de 0,03 à 35 bar.s<sup>-1</sup> suivant les études), réalisées le plus souvent dans des autoclaves à chauffage interne ou à chauffage externe avec un système de trempe rapide (Gardner *et al.*, 1999 ; 2000 ; Mangan & Sisson, 2000). Ces conditions simulent plus précisément les remontées lentes du magma depuis la chambre magmatique jusqu'à la surface dans le conduit volcanique. Ces expériences sont réalisées en 'time-séries' et en aveugle, les échantillons étant étudiés après la trempe à des pressions finales variables. Ces expériences sont proches des expériences précédentes. Seule l'étape de la décompression diffère puisqu'elle se fait avec un taux de décompression contrôlé.

Gardner *et al.* (1999) ont ainsi étudié l'influence du taux de décompression sur la capacité du liquide silicaté à dégazer avant d'arriver en surface, et à la capacité de maintenir un équilibre chimique entre le liquide silicaté et les bulles. L'efficacité du dégazage est évaluée par la mesure de la teneur en eau dissoute dans le verre après expériences, et par la mesure de la taille des bulles et de la porosité de l'échantillon. Ils démontrent que le dégazage se fait à l'équilibre uniquement dans le cas du faible taux de décompression de 0,25 bar.s<sup>-1</sup>. Ces données expérimentales confirment bien les simulations numériques de Proussevitch & Sahagian (1996, 1998).

Dans une autre étude, Gardner *et al.* (2000) testent l'influence de la viscosité sur la croissance des bulles pendant la décompression sur des obsidiennes rhyolitiques saturées en eau. Ils déterminent que la viscosité n'a pas d'influence sur la nucléation. Par contre la résistance visqueuse d'un liquide silicaté peut gêner la croissance d'une bulle, notamment lorsque le temps nécessaire pour la croissance est inférieur au temps de relaxation du liquide silicaté autour de la bulle. Ce temps de relaxation du liquide silicaté augmente avec la viscosité du liquide silicaté, confirmant ainsi les résultats des modèles de Lyakhovsky *et al.* (1996), Proussevitch & Sahagian (1998), Navon *et al.* (1998).

Seulement une étude expérimentale a été réalisée en pression et en température *in situ*, avec une observation optique de la nucléation et de la croissance des bulles (Martel & Bureau, 2001). La vésiculation a lieu dans un liquide silicaté (verre synthétique haplogranitique HPG8), en pression (7-21 kbar), en température (700-900°C) et pour des fortes teneurs en eau (12-30 %pds). Ces expériences ont été réalisées dans une cellule à enclumes de diamants (CED) hydrothermale de type Bassett. Les lois de croissance des bulles sont logarithmiques et se rapprochent ainsi des conditions de basse pression ou de grande sursaturation en eau évoquées par Proussevitch & Sahagian (1998) pour expliquer des lois de croissance de type logarithmique.

Cependant, les conditions P-T-H<sub>2</sub>O de ces expériences ne sont pas représentatives des conditions naturelles de remontée d'un magma rhyolitique dans un conduit volcanique. En effet, avec une cellule à enclumes de diamants hydrothermale, la baisse de pression est générée par la baisse de température : la décompression n'est donc pas isotherme (baisse de température de 100 à 200°C suivant les expériences). Cela rend difficile la comparaison des résultats avec les résultats obtenus en aveugle en autoclaves à chauffage externe ou même avec les modèles de croissance réalisés majoritairement à température constante. De plus, les expériences en CED sont réalisées à des pressions de l'ordre de 7 à 21 kbar, pressions qui sont beaucoup plus élevées que dans le cas de remontée de rhyolites dans le conduit volcanique où la pression initiale est généralement inférieure à 5 kbar. Cependant cette étude est la première étude en pression et en température où il est possible d'observer directement le dégazage d'un liquide silicaté, de la nucléation des bulles jusqu'à leur coalescence.

### D.3. La coalescence

Seules deux études expérimentales (Larsen *et al.*, 2004 ; Gardner, 2007b) se sont focalisées sur l'étude du processus de coalescence, en décompression et en aveugle, pour des pressions initiales de 1 à 1,5 kbar et des températures de 750°C à 850°C.

Larsen *et al.* (2004) présentent une étude expérimentale sur la coalescence de bulles dans un magma de composition rhyolitique à phonolitique en décompression, pour une température de 775°C à 840°C, pour des teneurs en eau de l'ordre de 10 %pds, des pressions de 1-1,5 kbar et un taux de décompression de l'ordre de 100 bar.s<sup>-1</sup>. Ils examinent deux cas de coalescence : le cas d'une « émulsion statique », lorsque la pression extérieure est constante et le cas d'une « mousse en expansion » lorsque la coalescence a lieu entre des bulles qui remontent dans le conduit (donc soumises à une décompression). Le résultat de leurs expériences montre que la dnb diminue au fur et à mesure que les processus de coalescence et de mûrissement d'Ostwald ont lieu, après la nucléation et la croissance. Lorsque la viscosité du liquide silicaté atteint des valeurs de 10<sup>3</sup> à 10<sup>6</sup> Pa.s, le processus de coalescence sera gêné par la viscosité ; de la même manière, plus le magma est décomprimé rapidement, plus la coalescence sera facilitée. De plus, ils montrent, grâce à leurs expériences de coalescence en expansion, que même pour des taux de remontée relativement rapide d'un magma rhyolitique dans le conduit (de l'ordre de 20 m.s<sup>-1</sup>), la coalescence ainsi que l'inter-connectivité des bulles pendant la remontée peut avoir lieu.

Gardner (2007b) a réalisé des expériences de coalescence, en aveugle, sur des rhyolites naturelles hydratées à 2-5,3 %pds, pour des températures de 725°C à 875°C, des pressions de l'ordre de 1 kbar, et des taux de décompression lents (de 0,06 à 0,25 bar.s<sup>-1</sup>) pour maintenir un équilibre pendant la décompression. Il étudie l'influence du taux de décompression et de la viscosité (variant de 10<sup>5</sup> à 10<sup>7</sup> Pa.s) sur la coalescence. Le processus de la coalescence est étudié en regardant l'évolution de la taille des bulles et de la dnb. Les résultats confirment ceux de Larsen *et al.* (2004) : la viscosité a une forte influence sur l'efficacité de la coalescence, celle-ci est gênée lorsque le liquide silicaté est plus visqueux. Le taux de décompression joue également un rôle important : la coalescence peut être absente si le taux de décompression est très élevé. Il démontre également que l'un des paramètres contrôlant l'étendue du processus de coalescence est la distance entre les bulles : dans le cas de ces expériences, si les bulles sont éloignées de plus de 10 µm, même si le temps nécessaire à la

coalescence est suffisant, les bulles ne pourront pas coalescer. Le processus de coalescence dépendrait donc directement de la dnb initiale.

**Il apparaît que pour pouvoir comprendre le processus de dégazage des magmas rhyolitiques au cours de leur remontée dans le conduit volcanique, il est nécessaire de pouvoir caractériser le processus de vésiculation (de la nucléation des bulles à leur coalescence) et son évolution dans le temps, en se rapprochant le plus possible des conditions P-T-H<sub>2</sub>O naturelles. Pour cela, deux outils expérimentaux permettant l'observation directe du processus de vésiculation, en pression et en température, ont été développés dans le présent travail.**

---

## **Chapitre II**

# **Techniques expérimentales et développements méthodologiques**

---

Ce chapitre est consacré aux deux outils expérimentaux utilisés au cours de ce travail : les autoclaves à chauffage interne (ACI) et les cellules à enclumes de diamants (CED).

La première partie présente les deux types d'ACI que nous avons utilisés, l'un dit « classique » et l'autre « transparent ».

La deuxième partie présente les CED d'un point de vue général puis la CED de type Bassett utilisée pour cette étude. La fin de ce chapitre est dédiée à la technologie des diamants implantés adaptée aux CED, permettant un contrôle précis de la pression et de la température.

## **A. Les autoclaves à chauffage interne**

Les autoclaves à chauffage interne (ACI) sont des enceintes haute pression hermétiques qui permettent d'amener un échantillon sous une pression de gaz et sous une température contrôlées. Ils sont appelés chauffage interne car le four lui-même est sous pression. Ce type d'outil est utilisé depuis les années 50 pour réaliser des expériences pour des pressions allant jusqu'à 10 kbar et des températures allant jusqu'à 1500°C (Holloway, 1971).

L'avantage majeur des ACI par rapport aux autres autoclaves est que le volume d'échantillon sous pression est grand, pouvant aller jusqu'à quelques cm<sup>3</sup>. Mais du fait de ce grand volume de gaz sous pression, les taux de refroidissement sont faibles, de l'ordre de 3°C.s<sup>-1</sup> pour les ACI classiques (Holloway & Wood, 1988). Des systèmes dits de « trempe rapide » ont été mis au point pour permettre un taux de trempe allant jusqu'à plusieurs centaines de degrés par secondes (Roux & Lefèvre, 1992 ; Holloway *et al.*, 1992).

Dans le cadre de ce travail, deux types d'autoclaves à chauffage interne ont été utilisés : l'un 'classique' équipé d'une trempe rapide, l'autre transparent.

### A.1. Les autoclaves à chauffage interne à trempe rapide

Les ACI à trempe rapide que nous avons utilisés sont situés à l’Institut des Sciences de la Terre d’Orléans ISTO (Figure II.1). Ils ont été utilisés afin de réaliser des expériences d’hydratation à une pression de 3 kbar et une température de 1200°C (voir chapitre V.A).



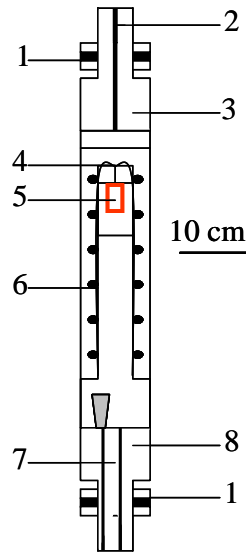
**Figure II.1 – Photographie d’un autoclave à chauffage interne (ISTO)**

Ces ACI sont constitués de deux cylindres en acier emboîtés entre lesquels passe un système de refroidissement d’eau. Les cylindres sont fermés par deux obturateurs à chaque extrémité. Ces obturateurs portent les différents passages pour les thermocouples et les alimentations du four, et assurent l’étanchéité de l’autoclave. Ils sont utilisés en position verticale. Le milieu de pression est l’argon (Ar). Le système de mise sous pression est constitué d’une pompe à air comprimé 0,5 kbar, d’un multiplicateur hydraulique 2 kbar et d’un deuxième multiplicateur hydraulique 10 kbar.

Afin d’assurer l’étanchéité de l’autoclave en pression, le corps de l’autoclave est scellé grâce à des joints de type Bridgman consistant en une alternance de joints téflon/caoutchouc/téflon (Bridgman, 1971). Cette configuration est optimale jusqu’à des pressions de 4 kbar, pression que nous n’avons pas dépassée. L’obturateur arrière possède un passage pour l’alimentation en gaz. L’obturateur avant possède 6 passages étanches pour les thermocouples (2), les alimentations du four (2) ainsi que l’alimentation des cannes de trempe (2). Ces passages sont réalisés grâce à des cônes métalliques en appui sur des cônes en plastique (PSU) pour assurer l’étanchéité sous pression.



La cellule sous pression est présentée schématiquement dans la Figure II.2. Celle-ci est située dans le corps de l'autoclave, elle est constituée d'un four et d'un système de trempe rapide.



**Figure II.2 – Schéma de la cellule sous pression :** [1] joints Bridgman ; [2] alimentation en gaz ; [3] obturateur arrière ; [4] cannes de trempe rapide ; [5] chambre à échantillon ; [6] four (résistances de Mo) ; [7] connexions électriques (thermocouples, four et cannes de trempe) ; [8] obturateur avant

Les différents fours utilisés sont constitués de deux enroulements de fils de molybdène (Mo), en double spirale, autour d'un moufle Inconel 600 (voir Roux *et al.*, 1994 ; Champallier, 2005). Ce double enroulement permet de contrôler précisément la zone chaude du four. Deux thermocouples sont placés respectivement en haut et en bas de la zone chaude. Cela permet d'ajuster les résistances indépendamment l'une de l'autre pour diminuer au maximum les gradients thermiques dans la chambre à échantillons.

La zone chaude est longue de 5 cm, assurant sur cette longueur une température homogène à  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Les capsules introduites dans les ACI ont une longueur de 5 cm au maximum. On peut ainsi supposer que la température est homogène sur tout le volume d'échantillon.

Le système de trempe rapide a été décrit dans Roux & Lefèvre (1992). Ce système est constitué d'un porte échantillon, dans lequel sont placées les capsules de l'expérience. Ce porte échantillon, placé dans la zone chaude du four, est relié par un fil de platine (Pt) à deux cannes de trempe conductrices électriquement.

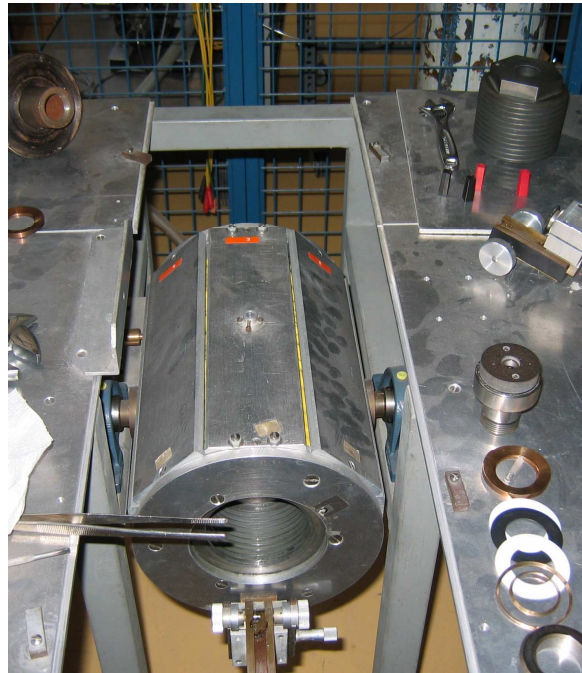
Lorsque l'on veut tremper les échantillons, le four de l'autoclave est coupé. Simultanément, un courant électrique est envoyé dans les deux cannes de trempe, faisant chauffer le fil de Pt qui se rompe ; le porte échantillon 'tombe' alors dans la partie froide de l'autoclave, assurant ainsi une trempe de l'ordre de  $900^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ .

## A.2. L'autoclave à chauffage interne transparent

### A.2.1. Dispositif expérimental

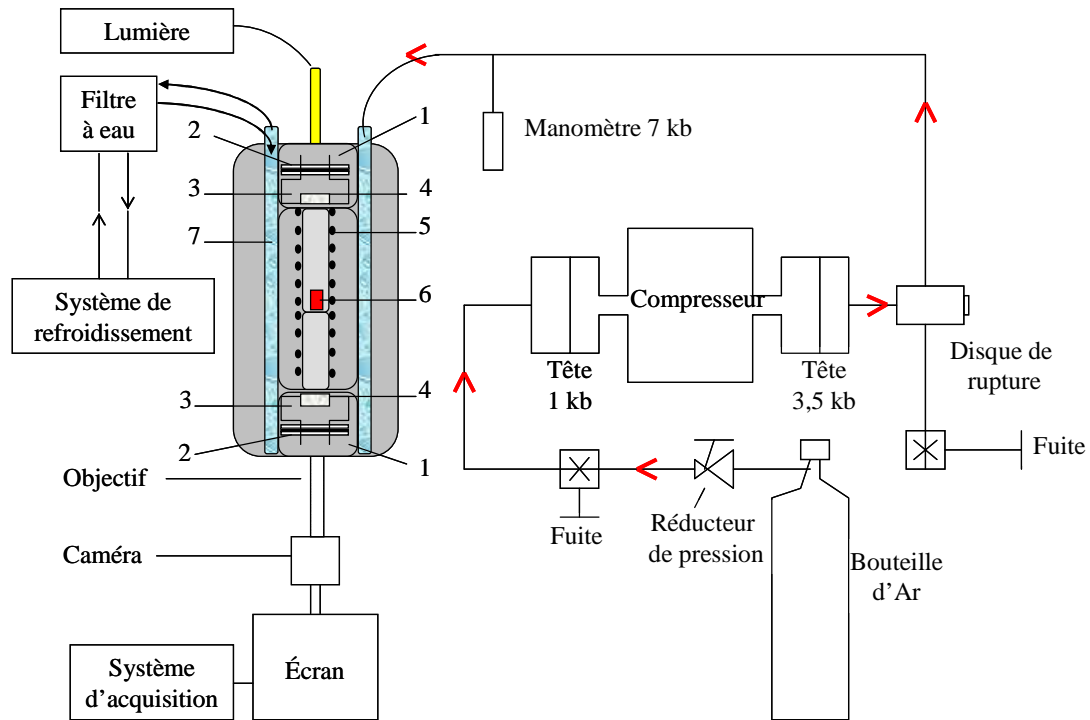
L'autoclave à chauffage interne transparent (ACIT) est un autoclave prototype inspiré de la technologie des ACI classiques (Figure II.3). Il a été mis au point au Laboratoire Pierre Süe (Massare *et al.*, 1987) et a été modifié pour cette étude (voir Gondé *et al.*, 2006 en annexe). La remise en fonctionnement, les tests et calibrations ont été réalisés en collaboration avec Dominique Massare.

Son originalité réside dans le fait qu'il est équipé de fenêtres transparentes, ce qui permet l'observation directe de l'échantillon en pression et en température pendant les expériences. Il n'est pas équipé d'un système permettant un refroidissement rapide.



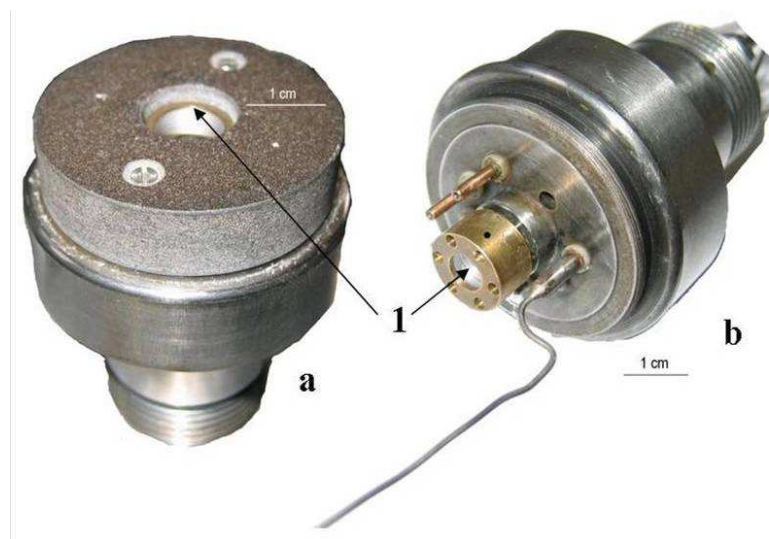
**Figure II.3 – Photographie de l'autoclave à chauffage interne transparent (LPS)**

L'autoclave est présenté schématiquement dans la Figure II.4, et consiste en un cylindre à parois fines en acier à hautes propriétés mécaniques (acier 819 AW). Il a un diamètre interne de 50 mm et un diamètre externe de 150 mm. Un système de refroidissement, constitué d'un tuyau en caoutchouc enroulé autour du cylindre externe, permet de maintenir le corps de l'autoclave à des températures inférieures à 100°C pendant les expériences, lorsque le four fonctionne. Le système de refroidissement est protégé par des plaques en acier fixées sur le corps de l'autoclave.



**Figure II.4 – Schéma de principe du système de l'autoclave :** [1] culasses ; [2] joints ; [3] obturateurs ; [4] fenêtres de saphir transparentes ; [5] four ; [6] échantillon ; [7] système de refroidissement

L'autoclave est scellé par des obturateurs et des joints de type Bridgman. Il est utilisé en position horizontale. Des fenêtres transparentes sont fixées sur les obturateurs le long de l'axe horizontal, et permettent l'observation de l'échantillon en pression et en température (Figure II.5).

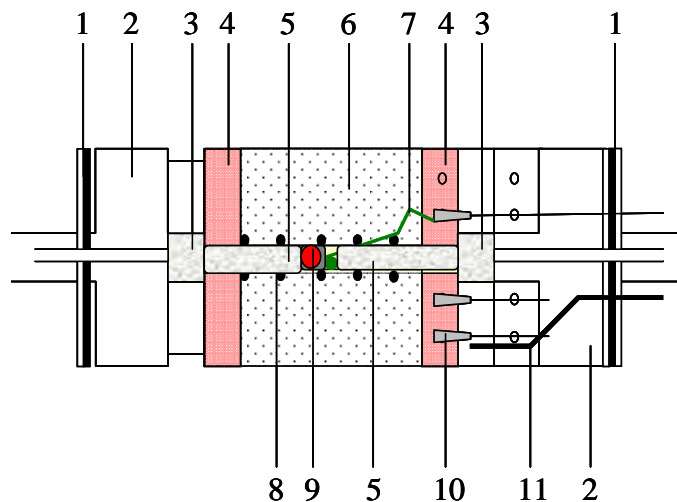


**Figure II.5 – Photographies des deux obturateurs avant (a) et arrière (b) portant les fenêtres de saphir (1)**

Pour l'observation, un objectif équipé d'un zoom variable (allant de 0,7x à 4,2x) et avec une distance de travail de 108 mm est positionné contre la fenêtre transparente de l'obturateur avant. L'objectif est couplé à un raccord vidéo qui permet un nouveau grossissement 2x. Le système d'acquisition vidéo est une caméra numérique noir et blanc avec un capteur 1/3'', de résolution 640x480. Ce système optique a été adapté à la configuration de l'autoclave, et notamment à l'encombrement de la culasse.

Le milieu de pression est l'Ar. La pression est obtenue par un surpresseur à membranes alimenté par de l'air comprimé. La pression du système est mesurée grâce à un capteur de pression positionné en sortie du surpresseur, et mesurée avec une précision de  $\pm 20$  bar.

La cellule sous pression de l'autoclave est constituée par deux obturateurs, un four et la chambre à échantillons (Figure II.6).



**Figure II.6 – Schéma de la cellule haute pression :** [1] joints Bridgman ; [2] obturateurs ; [3] fenêtres de saphir ; [4] pyrophyllite ; [5] barreaux de saphir ; [6] feuilles d'inox ; [7] thermocouple ; [8] résistance de tungstène-rhénium (WRe) ; [9] échantillon ; [10] contacts électriques (alimentation du four) ; [11] alimentation en gaz

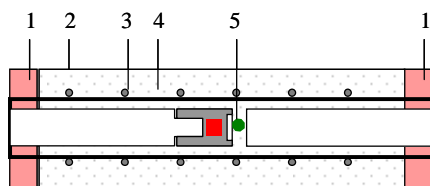
Dans cet ACI, les obturateurs sont particuliers car ils sont percés en leurs centres pour porter des fenêtres de saphir transparentes et circulaires (8-12 mm de diamètre et 8 mm d'épaisseur) pour observer l'échantillon en pression et en température.

L'obturateur bas contient les ports pour deux thermocouples. L'un des thermocouples, de type S (Pt-PtRh10%), est positionné proche de la chambre à échantillons ; l'autre thermocouple, de type K (Chromel-Alumel) est placé sur la paroi externe de l'obturateur. L'obturateur contient

également 4 ports pour l'alimentation du four (dédoublage) et un port pour l'alimentation en gaz.

Les connexions se font par l'intermédiaire de cônes en cuivre-béryllium (Cu-Be), isolés électriquement du corps de l'obturateur par de petits cônes en plastiques emboîtés dans les passages.

Le four est constitué d'un tube d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de diamètre interne 5 mm, sur lequel on enroule une résistance chauffante de WRe (Figure II.7). Cette résistance chauffante est connectée à une alimentation électrique d'une puissance de 750 W (40 V - 19 A). Elle est isolée et fixée au tube d'alumine par une céramique résistante aux hautes températures. Des feuilles d'inox d'épaisseur 0,04 mm sont placées tout autour du tube afin de minimiser la convection du gaz et l'inertie thermique du four. Le four, dans l'obturateur arrière, est fixé à chaque extrémité par des rondelles en pyrophyllite, résistante aux hautes températures et à la compression.



**Figure II.7 – Schéma du four :** [1] rondelles de pyrophyllite ; [2] four ; [3] résistance de WRe ; [4] feuilles d'inox ; [5] thermocouple

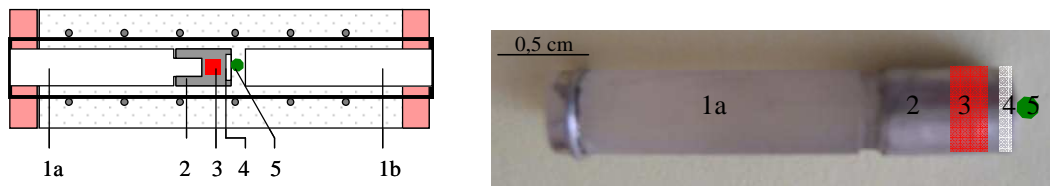
Au cours des expériences, on atteint communément des températures de l'ordre de 900°C à 1000°C. La température est mesurée par un thermocouple de type S, placé sur la fenêtre de saphir de la chambre à échantillons, avec une précision de  $\pm 3^\circ\text{C}$ . L'existence d'un gradient de température entre le point de mesure de la température et la chambre à échantillons est discutée dans le paragraphe A.2.2.

Différentes configurations de fours ont été testées afin d'obtenir les meilleures performances : faible inertie thermique (chauffe rapide) et résistance mécanique à la chauffe et à la pression (réalisation du plus grand nombre possible d'expériences avec un même four).

Pour cela, différents ciments résistants aux hautes températures ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , magnésium  $\text{MgO}$ , nitrure d'aluminium  $\text{NiAlO}_3$ ) et différents types de résistances chauffantes (WRe, W, Mo) ont été testées. La configuration optimale semble être une résistance chauffante en WRe,

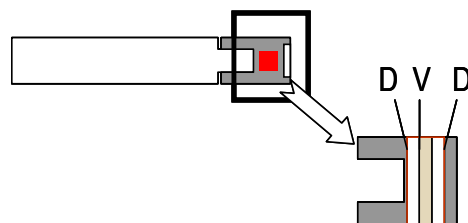
recouverte par un ciment en  $\text{NiAlO}_3$ . Des cylindres en pyrophyllite ont également été insérés autour du four dans l'obturateur, afin de limiter au maximum les espaces vides.

Le porte-échantillon est formé d'un tube de saphir stabilisé de 22 mm de long et 4 mm de diamètre (Figure II.8). En haut du tube supérieur, une tête faite en platine rhodié (Pt-PtRh10%) et percée pour porter une fenêtre en saphir forme une cavité dans laquelle on place l'échantillon. Le volume expérimental maximal correspond à un cylindre de 4 mm de diamètre et d'environ 3-4 mm d'épaisseur. Le tube supérieur est inséré dans le four, en contact avec le thermocouple, lui-même placé sur le tube inférieur de saphir.



**Figure II.8 - Schéma général de la chambre à échantillon :** [1] a. barreau de saphir supérieur – b. barreau de saphir inférieur ; [2] tête en Pt-PtRh ; [3] échantillon ; [4] fenêtre de saphir ; [5] thermocouple

L'échantillon est placé dans la tête de la chambre à échantillons, entre deux fenêtres de diamant d'un diamètre 4 mm, d'épaisseur 500  $\mu\text{m}$  (Figure II.9). Cette configuration permet de caler l'échantillon, et de minimiser les turbulences dues au gaz lors des expériences en P et T.



**Figure II.9 – La chambre à échantillons**

D = diamant, V = verre

Avant de réaliser les expériences de décompression, nous avons calibré la pression et la température de l'autoclave à chauffage interne en observant des transitions de phases de composés solides connus.

### A.2.2. Calibration de la pression et de la température dans l'autoclave à chauffage interne transparent

Le thermocouple qui mesure la température est placé contre la rondelle de saphir de la chambre à échantillons, et n'est pas en contact direct avec la rondelle de verre silicaté. Il est donc probable qu'il existe un gradient de température entre ce point de mesure et l'échantillon (Figure II.8).

Deux séries d'expériences ont été réalisées. La première série de mesures concerne des transitions de phase dans des gammes de pression allant de 0 à 3 kbar et pour des températures allant jusqu'à 600°C. Ces conditions ne sont pas représentatives des conditions P-T de nos expériences, mais sont importantes pour déterminer la précision des mesures de la pression et de la température. Pour cela, nous avons observé la transition alpha-beta du Iodure d'Argent (AgI) pour une gamme de pression allant de 0 à 3 kbar et pour une température maximale de 150°C, et la transition de l'Aluminate de Lanthane ( $\text{LaAlO}_3$ ), pour des températures de 500 à 600°C.

La deuxième série de mesures concerne la transition de composés dans des conditions P-T similaires à celles de nos expériences. Ainsi, la fusion de l'Argent (Ag) a été étudiée, pour des pressions allant de 0 à 3 kbar et des températures allant de 900 à 1000°C.

Les différentes transitions de phases étudiées, ainsi que leur domaine de pression (0-3 kbar) et de température (0-1000°C) sont résumées dans le Tableau II.1.

**Tableau II.1 – Résumé des domaines P-T des composés utilisés pour la calibration**

Composé	Iodure d'Argent AgI	Aluminate de Lanthane $\text{LaAlO}_3$	Argent Ag
Type de transition	Transitions $\alpha$ - $\beta$ et $\beta$ - $\alpha$	Système rhomboédrique à cubique	Fusion
Gamme de P	0 – 3000 bar	800 – 3000 bar	500 – 3000 bar
Gamme de T	0 – 150 °C	500 – 600 °C	900 – 1000°C

### A.2.2.1 Température de 20 à 150°C – Iodure d'argent

La vérification de la mesure de la pression, ainsi que la mesure du gradient de température pour  $T < 150^{\circ}\text{C}$  a été réalisée en observant la transition de phase de AgI pour une pression allant de la pression atmosphérique à 3 kbar.

Des morceaux de AgI sont placés dans la chambre à échantillons de l'autoclave et les transitions  $\alpha$ - $\beta$  et  $\beta$ - $\alpha$  sont observées. On se place à une pression donnée et l'on fait varier la température. Deux cycles sont réalisés : le premier cycle consiste à augmenter la température pour observer la transition  $\beta$ - $\alpha$  ; le deuxième cycle consiste à diminuer la température pour observer la transition  $\alpha$ - $\beta$ . Le processus est instantané et dure typiquement 1 à 2 secondes (Figure II.10, Figure II.11, Tableau II.2).

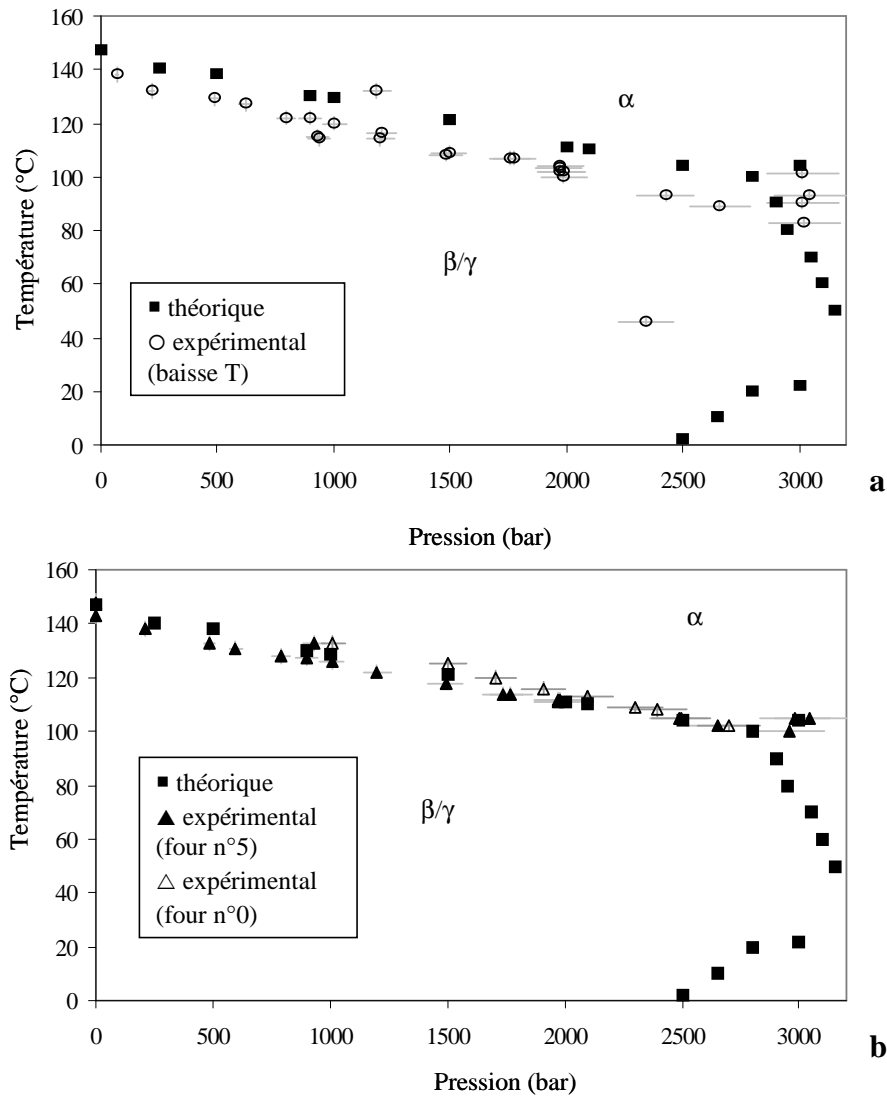


**Figure II.10 – Transition  $\alpha \rightarrow \beta$  de AgI  
( $P = 2,96$  kbar –  $T = 100^{\circ}\text{C}$ )**

La Figure II.11.a (triangles pleins et vides) présente les résultats obtenus pendant les cycles de température croissante. On observe un bon accord entre les valeurs théoriques (Mellander *et al.*, 1981) obtenues par conductivité électrique et par mesure par coloration différentielle et nos données expérimentales. Les deux courbes de la Figure II.11.a représentent les points expérimentaux pour deux fours différents. Pour le four n°0 (triangles vides), le gradient de température est de  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  au maximum. Pour le four n°5 (triangles pleins), le gradient de température est en moyenne de  $4^{\circ}\text{C}$ .

La Figure II.11.b présente les résultats obtenus pour les transitions de phase pendant les cycles de température décroissante. Les transitions de phase durant ce cycle se font avec un certain retard, la courbe est décalée : c'est un phénomène d'hystérésis. Le gradient de température pour le four n°0 est alors de  $9^{\circ}\text{C}$  en moyenne.





**Figure II.11 – Diagrammes de phase P-T de AgI en fonction (a) de la hausse de température ou en fonction (b) de la baisse de température**

La température mesurée dans la chambre à échantillons est très proche de la température théorique : le gradient de température, pour  $T < 150^{\circ}\text{C}$ , est inférieur à  $10^{\circ}\text{C}$ , et est indépendant de la pression. Ce gradient de température est spécifique à chaque four.

**Tableau II.2 – Données théoriques et expérimentales sur les transitions de phase de AgI**

<b>Données théoriques</b>		<b>Données expérimentales</b>					
Mellander <i>et al.</i> (1981)		T croissante four n°0		T croissante four n°5		T décroissante four n°0	
P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)
0	147	0	143	1011	133	3022	83
250	140	0	148	1503	125	2340	46
500	138	214	138	1706	120	2425	93
900	130	485	133	1909	116	1183	132
1000	129	598	131	2098	113	1207	116
1500	121	789	128	2301	109	936	114
2000	111	901	127	2398	108	929	115
2100	110	932	133	2494	105	3014	101
2500	2	1006	126	2700	102	3046	93
2500	104	1200	122			3014	90
2650	10	1492	118			2660	89
2800	20	1739	114			1988	100
2800	100	1771	114			1983	102
2900	90	1968	111			1974	102
2950	80	1970	112			1971	104
3000	22	1981	112			1967	103
3000	104	2485	105			1777	107
3050	70	2655	102			1758	107
3100	60	2960	100			1497	109
3150	50	2982	105			1482	108
3250	40	3046	105			1200	114
3500	35					1003	120
3500	119					899	122
3700	30					793	122
3900	20					619	127
4000	15					490	129
4000	129					217	132
4250	0					67	138
4500	140					3690	103
5000	150						

### A.2.2.2. Température entre 500 et 600°C – Aluminate de lanthane

Afin de mesurer le gradient de température pour des températures intermédiaires entre 500 et 600°C, nous avons observé le changement de système cristallin de l'aluminate de lanthane ( $\text{LaAlO}_3$ ), pour une pression variable allant de 800 à 3000 bar.

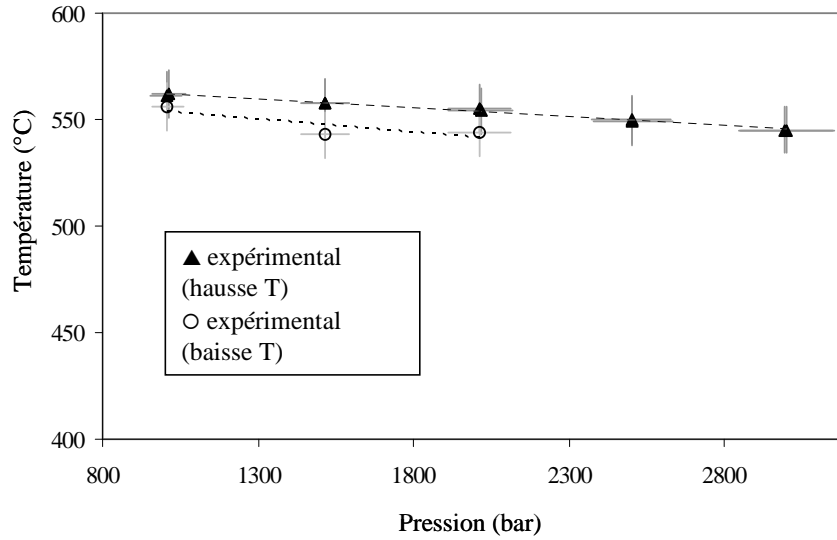
Cette transition de phase à pression atmosphérique a lieu à 540°C (Hayward *et al.*, 2005). Les données théoriques existantes montrent que la pente de la variation de la température de la transition de phase en fonction de la pression est négative (Bouvier & Kreisel, 2002 ; Angel *et al.*, 2005).

De la même manière que pour AgI, nous avons réalisé deux cycles à une pression donnée : un cycle de température croissante et un cycle de température décroissante.

Nos données expérimentales sont données dans le Tableau II.3 et présentées dans la Figure II.12.

**Tableau II.3 – Données expérimentales des transitions de phase de  $\text{LaAlO}_3$**

<b>Données expérimentales</b>			
T croissante four n°0		T décroissante four n°5	
P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)
1006	561	1008	556
1013	562	1515	543
1516	558	2013	544
1518	558		
2011	555		
2015	554		
2500	550		
2505	549		
2995	545		
3000	545		



**Figure II.12 – Diagrammes de phase P-T de  $\text{LaAlO}_3$**

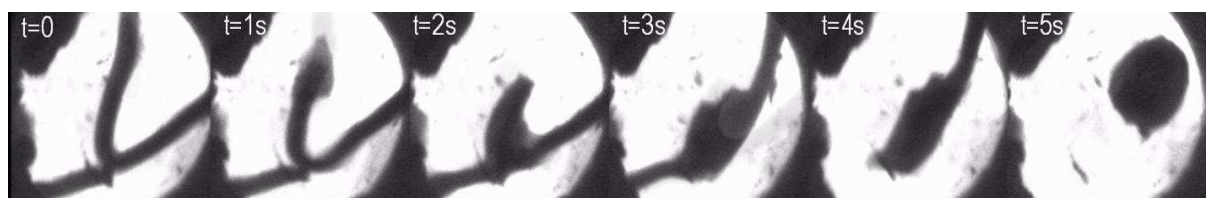
On observe une pente négative de la variation température de la transition de phase en fonction de la pression, pour une pression allant de 1 kbar à 3 kbar. L’hystérésis pour cette transition est de  $10^\circ\text{C}$  en moyenne.

Nos données expérimentales sont en accord avec les données de la littérature. Cependant, cette transition ne permet pas de mesurer précisément le gradient de température entre  $500$  et  $600^\circ\text{C}$ .

### A.2.2.3. Température entre 900 et 1000°C – Argent

Pour mesurer le gradient de température dans les conditions P-T similaires à celles de nos expériences, nous avons utilisé la fusion de l'argent (Ag), pour une température de 900-1000°C et pour une pression variable allant de 500 à 3000 bar.

L'Ag a un point de fusion à pression atmosphérique de 961°C, au cours duquel il passe de l'état solide à l'état liquide. Pour réaliser cette calibration, un fil d'Ag a été placé dans la chambre à échantillons, étalé sur le maximum de surface pour vérifier les gradients possibles de température dans la chambre de diamètre 4 mm. Lorsque le fil d'Ag passe de l'état solide à l'état liquide, il forme une 'bille' dans la chambre (Figure II.13).



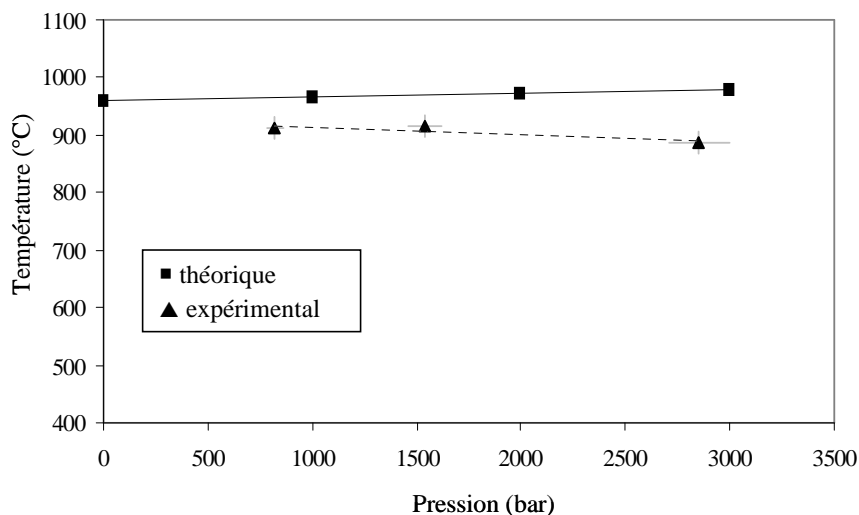
**Figure II.13 – Fusion de l'argent à HP et HT  
(P = 821 bar – T = 912°C)**

Le point de fusion de Ag augmente d'environ 6°C par kbar de pression (Cohen *et al.*, 1966). Les données expérimentales et théoriques sont présentées dans le Tableau II.4.

**Tableau II.4 – Données théoriques et expérimentales de la fusion de Ag**

Données théoriques Cohen <i>et al.</i> (1966)		Données expérimentales T croissante four n°5	
P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)
0	961	2852	887
1000	967	821	912
2000	973	1541	915
3000	979		

Les points expérimentaux représentant les points de fusion à HP et HT de l'Ag sont présentés dans la Figure II.14, pour le four n°5 spécifiquement.



**Figure II.14– Diagramme de phase P-T de Ag**

Le processus de fusion n'est pas réversible, donc les expériences ne concernent que le cycle de température croissante pour une pression donnée (courbe pointillée, Figure II.14). Il existe une différence de 54 à 91°C entre les données de fusion théorique et expérimentale : plus la pression est élevée, plus la différence de température entre la température théorique et la température de fusion observée augmente.

#### **A.2.2.4 Conclusion**

Les différentes transitions de phase observées dans l'autoclave, pour une gamme de pression allant de 0 à 3 kbar et pour une gamme de température allant de 20 à 1000°C, montrent que la mesure de la pression par la jauge est précise quelle que soit la température, et est mesurée avec une incertitude de  $\pm 20$  bar. Lors de la calibration du four n°5, le gradient de température maximal mesuré est de 91°C à 3 kbar. Ce gradient diminue jusqu'à 50°C à 1,5 kbar. A la suite de ces résultats, il apparaît nécessaire d'utiliser un calibrant interne à chaque expérience pour vérifier les mesures de la température et la pression. Malheureusement l'utilisation d'un calibrant dans la chambre à échantillons générerait l'observation du processus de vésiculation des bulles d'eau pendant les expériences de décompression. C'est pourquoi nous avons choisi d'appliquer une correction systématique de +50°C sur la température lue par le thermocouple. Cette correction a été appliquée pour tous les fours, même lorsque le gradient n'a pu être mesuré. En conséquence la précision sur la mesure de la température est de l'ordre de  $\pm 25$ °C pour les expériences de décompression.

## B. Les cellules à enclumes de diamants

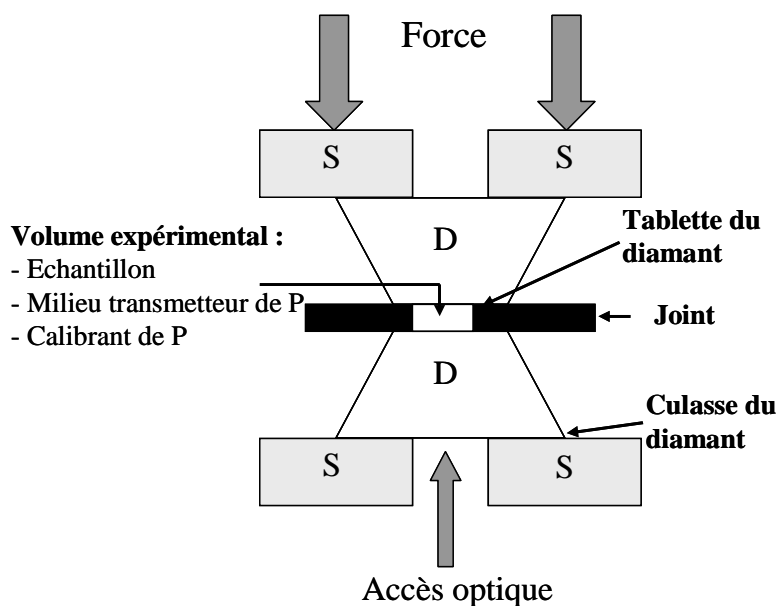
La cellule à enclumes de diamants (CED) est l'un des outils expérimentaux qui permet de reproduire en laboratoire les conditions P-T de la Terre profonde, pour une large gamme de pression (de quelques dizaines de kbar au Mbar) et de température (jusqu'à 5000°C). Les enclumes étant transparentes, cette technique permet l'observation en temps réel pendant les expériences. Couplée à des techniques de micro-spectroscopies (diffraction X, Raman par exemple), elle permet d'étudier et de modéliser le comportement physique des matériaux sous ces conditions extrêmes. Le premier prototype a été créé aux Etats-Unis en 1959 (Weir *et al.*, 1959). Il existe aujourd'hui plus d'une centaine de types de cellules à enclumes de diamants, dont le fonctionnement diffère suivant les conditions de P et T que l'on souhaite atteindre.

### B.1. Les cellules à enclumes de diamants

#### B.1.1. Principe

Le principe physique du fonctionnement d'une CED est présenté dans la Figure II.15 : une CED est formée par deux enclumes portant les deux diamants, qui sont pressés l'un contre l'autre. On applique une force sur l'une des deux enclumes, force qui est multipliée par la différence de surface entre l'enclume et le diamant, permettant d'atteindre la pression voulue. Pour fixer les enclumes sur les supports, on peut sertir directement le diamant ou le coller grâce à des ciments adaptés. Ces supports sont le plus souvent en WC, parce que très résistant.

Entre les deux enclumes, on place un joint métallique percé en son centre. C'est dans ce trou que l'on place l'échantillon. Le volume expérimental peut varier de quelques  $\mu\text{m}^3$  à quelques milliers de  $\mu\text{m}^3$ . L'épaisseur du joint dépend de la pression maximale que l'on souhaite atteindre, typiquement il a une épaisseur initiale de 100 à 250  $\mu\text{m}$  pour des pressions correspondant à la croûte et au manteau supérieur. Il est le plus souvent en acier inoxydable. Pour des expériences à des pressions de l'ordre de 10 Mbar, ou des températures supérieures à 800°C, on utilise des joints en Re.



**Figure II.15 – Schéma de principe de fonctionnement de la CED**

Suivant la nature de l'échantillon (liquide, gaz, solide), le chargement de la cellule est différent. Pour un échantillon liquide, on introduit le volume souhaité grâce à une aiguille, directement dans la chambre à échantillons au centre du joint avant de fermer la cellule. Pour un échantillon gazeux, la cellule est placée dans une enceinte étanche contenant le gaz à injecter. Pour ces deux cas, c'est la force appliquée sur les enclumes qui comprimera le liquide ou le gaz et permettra d'atteindre la pression voulue.

Dans le cas d'échantillons solides, il faut rajouter un milieu transmetteur de pression pour générer la pression. Celui-ci doit avoir des propriétés hydrostatiques, mais il doit également être inerte vis-à-vis de l'échantillon et transparent pour les études optiques. Selon les conditions de P à atteindre, il peut être liquide (mélanges d'alcool, huile siliconée) ou gazeux (Ar, He, N<sub>2</sub>).

Pour réaliser des expériences en température, plusieurs systèmes chauffants existent, suivant les gammes de pression et de température à atteindre. Pour des pressions au-delà de 2 Mbar et des températures allant de 300 K à 3000 K, on utilise un système de four placé autour des enclumes ou des diamants (*e.g.* Arashi *et al.*, 1987 ; Bassett *et al.*, 1993) ou un système de manchons chauffants placés tout autour de la cellule (*e.g.* Dubrovinskaia & Dubrovinsky, 2003). Pour des températures allant de 1300 K à 5000 K, l'échantillon est chauffé par un laser (*e.g.* Andrault *et al.*, 2000).



### B.1.2. Mesure de la température

La manière la plus simple et la plus utilisée pour mesurer la température effective au niveau de la chambre à échantillons, est de placer un thermocouple le plus près possible de l'échantillon. On utilise des thermocouples de type T (Cu-CuNi) pour les températures allant de -200 à 350°C ou de type K pour des températures allant jusqu'à 1250°C. Il est important de déterminer la différence de température entre le point de mesure et l'échantillon lui-même par une calibration.

On peut également utiliser des jauges internes de température, placées dans la chambre à échantillons et couplées à une technique de spectroscopie. On peut ainsi utiliser la luminescence du rubis pour des expériences à  $T < 100$  K. Pour des  $T > 300$  K, on utilise des jauges comme le c-BN ou le diamant, couplées au Raman.

### B.1.3. Mesure de la pression

Si l'on connaît la force appliquée et la surface de la culasse du diamant sur laquelle cette force est appliquée, on peut calculer la pression théorique au niveau de la chambre à échantillons. Cependant, cette pression théorique n'est jamais réalisée à cause des frottements liés à la mécanique de la cellule, de la compressibilité du joint et de l'échantillon.

La mesure de la pression doit donc se faire *in situ*, elle est généralement réalisée à l'aide d'une technique de spectroscopie : une jauge interne est placée dans la chambre à échantillons et excitée par un rayonnement de type visible, X ou Raman pendant l'expérience en pression. En fonction de la réponse de la jauge (en fonction de P et T), qui a été calibrée par d'autres méthodes, il est possible de mesurer la pression dans la chambre à échantillons pendant l'expérience.

Pour les expériences à haute pression et des températures inférieures à 700 K, on utilise généralement la fluorescence du rubis (Mao *et al.*, 1986 ; Chervin *et al.*, 2002). Un faisceau laser est émis vers le rubis placé dans la chambre à échantillons. A l'aide d'un spectromètre, on mesure les longueurs d'ondes des deux raies de luminescence caractéristiques émises par celui-ci. Avec la pression, ces longueurs d'ondes se déplacent, et ce déplacement a été calibré par d'autres techniques jusqu'à plus de 1 Mbar (Piermarini & Block, 1975 ; Mao *et al.*, 1986 ; Datchi *et al.*, 1997).

Lorsque la température dépasse 700 K, les pics de fluorescence du rubis s'élargissent empêchant la mesure du déplacement de la raie de fluorescence du rubis et donc de la

pression. On utilise alors d'autres types de jauges comme la fluorescence du borate de strontium dopé au samarium (Lacam & Chateau, 1989) ou la diffraction des RX sur des sels comme NaCl ou h-BN (*e.g.* Lynch & Drickamer, 1966 ; Solozhenko & Peun, 1997 ; Le Godec *et al.*, 2000).

Dans le cas d'expériences impliquant des phases fluides, il peut y avoir une réaction chimique entre la jauge et le milieu transmetteur de pression. Dans ce cas-là, on utilisera plutôt des composés inertes par rapport à la charge expérimentale, par exemple des métaux nobles dont les équations d'état sont connues comme l'or (*e.g.* Heinz & Jeanloz, 1984) ou le platine. On mesure alors par diffraction des RX l'effet de la pression sur le paramètre de maille de ce composé de référence. Il est également possible d'utiliser l'équation d'état du milieu transmetteur de pression (*e.g.* Saul & Wagner, 1989 pour l'eau), comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

## B.2. La cellule à enclumes de diamants de type Bassett

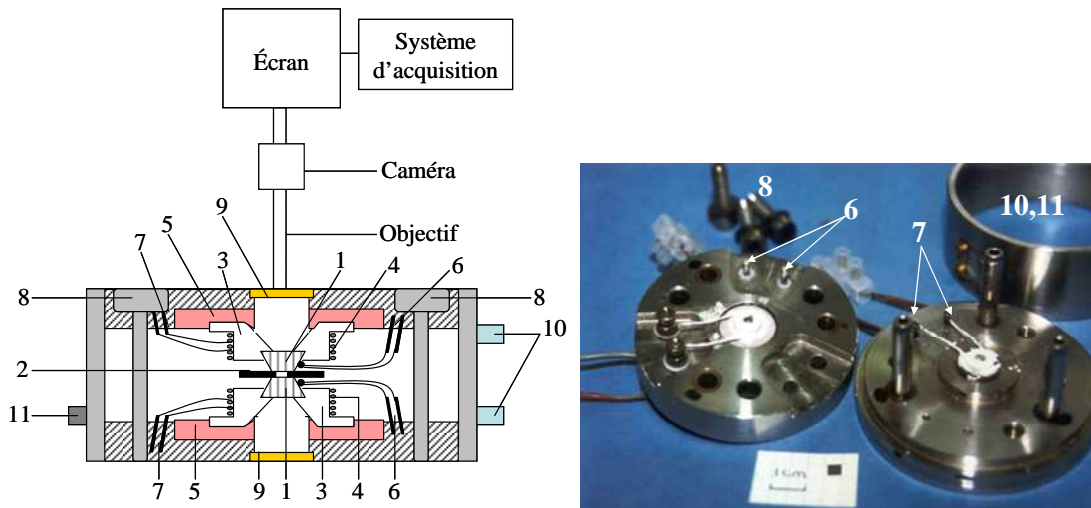
Au cours de ce travail, nous cherchons à étudier expérimentalement le dégazage d'un magma pendant sa remontée dans le conduit volcanique par la vésiculation de bulles d'eau dans un silicate liquide au cours d'une décompression et en température. Nous souhaitons donc reconstituer les conditions P-T correspondant à des pressions de quelques kbar et une température de 800 à 1000°C. C'est pour cela que nous avons choisi de travailler avec une cellule à enclumes de diamants hydrothermale de type Bassett où le milieu de pression est un fluide et qui permet d'atteindre des pressions adaptées aux magmas : le domaine P-T va jusqu'à 25 kbar pour la pression et jusqu'à 1200°C pour la température (Bassett *et al.*, 1993).

Les premières cellules à enclumes de diamants permettant l'étude des réactions entre une phase fluide et une phase solide ont été développées à partir des années 60 (Weir *et al.*, 1969) puis largement utilisées, pour étudier par exemple la solubilité de minéraux sous pression (Van Valkenburg *et al.*, 1971 ; 1987).

Cependant, ce n'est qu'à partir des années 90 que l'étude des fluides hydrothermaux et des silicates liquides en pression et à haute température a pu être possible grâce aux travaux de Shen *et al.* (1992), Bassett *et al.* (1993) qui ont développé une CED hydrothermale pouvant atteindre des températures jusqu'à 1200°C et des pressions jusqu'à 25 kbar. Cette cellule est aujourd'hui largement utilisée pour diverses applications (voir la revue de Bassett, 2003) et notamment pour l'étude des magmas silicatés sous conditions hydrothermales (*e.g.* Shen & Keppler, 1995 ; Bureau & Keppler, 1999 ; Audétat & Keppler, 2005).

### B.2.1. Principe général

Le principe général de la CED de type Bassett est présenté dans la Figure II.16. Pour ce type de cellule dite hydrothermale, le milieu transmetteur de pression est l'eau. C'est ce fluide, chauffé, qui va générer la pression.

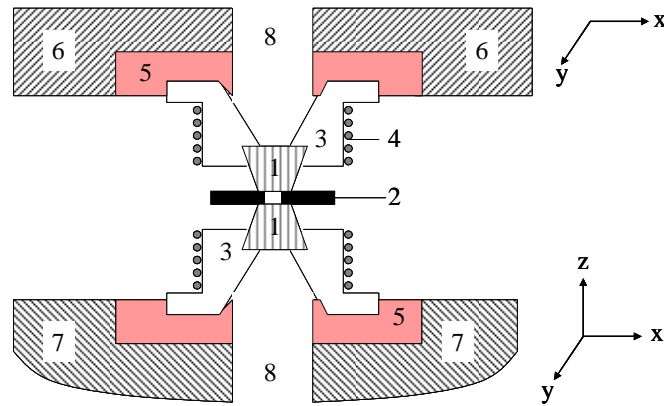


**Figure II.16 – Schéma de principe et photographie de la CED de type Bassett :** [1] diamants ; [2] joint de Re ; [3] supports en WC ; [4] résistances chauffantes en molybdène (Mo) ; [5] supports en pyrophyllite ; [6] sorties thermocouples ; [7] alimentations des fours ; [8] vis de pression ; [9] fenêtres de kapton ; [10] système de refroidissement d'eau ; [11] système de circulation de gaz

Dans notre étude, la cellule utilisée est composée de deux enclumes portant deux diamants de type IA. Le diamètre de la culasse mesure 1 mm, car nos expériences ne nécessitent pas de travailler à des pressions excédant 20 kbar. On peut ainsi augmenter le volume de la chambre à échantillons, qui a un diamètre initial de 500  $\mu\text{m}$ .

Les diamants sont collés sur des supports en WC à l'aide d'un ciment, isolant électriquement, résistant aux hautes températures et bon conducteur thermique. Nous avons choisi un ciment à base de MgO. Les supports sont entourés de cinq à six spires de résistances chauffantes en Mo de 0,25 mm de diamètre, formant le four. En connectant ces résistances à des alimentations électriques, on atteint une température de 1000°C dans la chambre à échantillons.

Les enclumes sont collées sur des rondelles de pyrophyllite, matériau très résistant à la compression, fixées sur les platines. Les deux enclumes supérieure et inférieure sont ajustées l'une après l'autre, à l'aide de trois vis, pour que les deux diamants soient parfaitement parallèles et alignés. La platine supérieure peut se déplacer en translation en (x,y), tandis que la platine inférieure est une demi-sphère pouvant se déplacer dans les 3 directions (x,y,z) (Figure II.17).

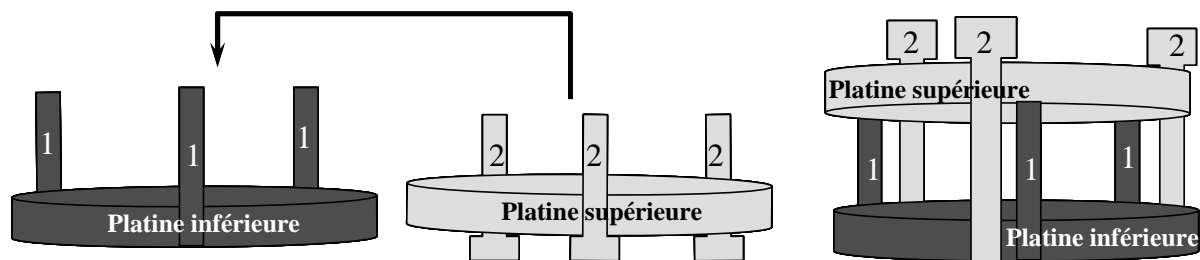


**Figure II.17 – Schéma des enclumes supérieures et inférieures :** [1] diamants ; [2] joint de Re ; [3] supports en WC ; [4] résistances chauffantes ; [5] rondelles de pyrophyllite ; [6] support de l'enclume supérieure ; [7] support de l'enclume inférieure ; [8] accès optique à la chambre à échantillons

Avant la mise sous pression, les diamants doivent être parfaitement parallèles, faces alignées pour éviter de les casser.

Les deux supports des enclumes sont percés en leurs centres pour permettre un accès optique à la chambre à échantillons. Le joint métallique placé entre les deux diamants est en Re, de forme carrée (côté allant de 4 à 5 mm), il a une épaisseur de 250  $\mu\text{m}$  et le diamètre du trou central est de 500  $\mu\text{m}$ .

Trois guides placés sur la platine inférieure ainsi que trois vis de serrage permettent de fermer la cellule en maintenant les deux platines l'une sur l'autre (Figure II.18).



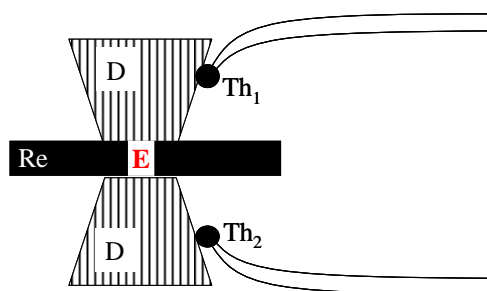
**Figure II.18 – Schéma de fermeture de la cellule**  
[1] guides ; [2] vis de serrage

Un système de circulation de gaz réducteur (mélange argon + 1% hydrogène) est placé autour de la cellule, afin d'éviter l'oxydation des résistances chauffantes de Mo et des diamants en température. Des fenêtres de kapton, transparentes à la lumière, ferment les accès optiques des supports pour que la cellule soit hermétique. Un système de circulation d'eau, formé par un

manchon en acier dans lequel circule l'eau en système fermé, est placé autour de la cellule lorsque l'on travaille en température pour éviter que l'ensemble du système ne chauffe en cours d'expérience.

### B.2.2. Mesure de la température

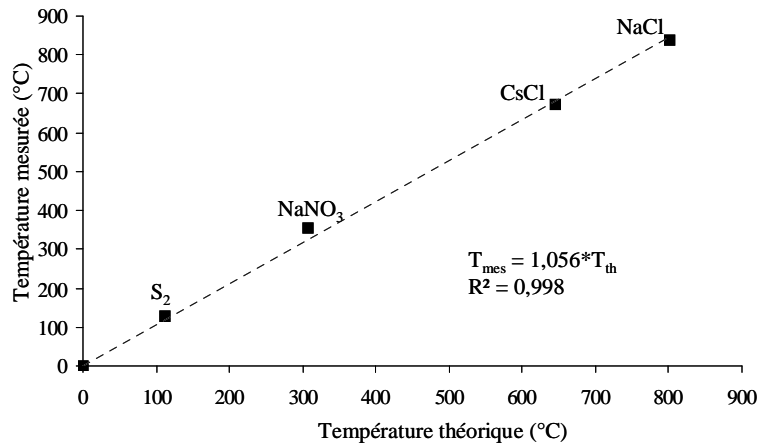
La mesure de la température se fait pendant l'expérience à l'aide de deux thermocouples de type K collés directement à mi-pente des diamants à l'aide du ciment en MgO (Figure II.19). Le diamant est un très bon conducteur thermique, on peut donc supposer que la température lue par chacun des thermocouples à mi-pente est proche de celle régnant sur la tablette du diamant, au niveau de l'échantillon.



**Figure II.19 – Schéma de la position des thermocouples sur les diamants :** [Re] joint de rhénium ; [D] diamants ; [E] échantillon ; [Th<sub>1</sub>, Th<sub>2</sub>] thermocouples

Pour calibrer la mesure de la température par les deux thermocouples, on utilise des transitions de phase de composés purs dont la température est parfaitement connue. Les composés utilisés ont des températures de transitions de phase allant de la centaine de degrés à plus de 800°C, afin de calibrer la température aux conditions de P-T des expériences que l'on souhaite réaliser.

On utilise la fusion de S<sub>2</sub> (T<sub>f</sub> = 112°C), NaNO<sub>3</sub> (T<sub>f</sub> = 306,8°C), CsCl (T<sub>f</sub> = 645°C) et NaCl (T<sub>f</sub> = 801°C). On obtient une droite de calibration de température que l'on utilise pour chaque série d'expériences (Figure II.20). Chaque température lue par chacun des deux thermocouples est ainsi corrigée du facteur déterminé par la calibration. A chaque nouvelle configuration de cellule, il est nécessaire de refaire cette calibration.



**Figure II.20 – Exemple de courbe de calibration de la température**

La calibration de la température dans la CED est effectuée à pression ambiante. Pour les expériences en P et T, on suppose que le gradient thermique entre les points de mesure des thermocouples et la température dans la chambre à échantillons est le même, quelle que soit la pression.

### B.2.3. Calcul de la pression

Dans le cas de la CED de type Bassett, la détermination de la pression est indirecte et est calculée en utilisant l'équation d'état du milieu transmetteur de pression, ici l'eau pure (Saul & Wagner, 1989).

Le calcul de la pression est basé sur le postulat qu'au cours d'une expérience, après équilibre, le volume de la chambre à échantillons reste constant au cours de la trempe. Ceci a été vérifié expérimentalement par Chou *et al.* (1992) et Shen *et al.* (1992). Ils ont mesuré par interférométrie laser, en pression et en température, la variation de la distance entre les deux faces du diamant pendant le cycle de refroidissement depuis une température élevée, pour une gamme de P allant jusqu'à plus de 30 kbar et une gamme de T allant de 500 à 1200°C. Ils ont alors déterminé que la variation de volume était inférieure à 0,5 % vol, assurant ainsi que la trempe est un processus isochore. Ceci peut également être vérifié pour chaque expérience en mesurant le volume du trou dans le joint de Re avant et après la trempe.

Sachant que le refroidissement est isochore, connaissant la densité du fluide milieu de pression ainsi que la température de l'état d'équilibre du système, on peut, à l'aide d'une

équation d'état appropriée à ces conditions de T et P, calculer la pression de l'expérience (Shen *et al.*, 1993a ; 1993b ; Bassett, 2003).

Pour nos expériences, il s'agit de déterminer la densité de l'eau qui est le milieu transmetteur de pression : on utilise ainsi la transition de phase eau liquide - eau gazeuse.

Avant chaque expérience, pour vérifier que la chambre à échantillons est parfaitement étanche, il est nécessaire de stabiliser le joint qui sera utilisé. Pour cela, la cellule est chargée avec de l'eau pure et une bulle d'air, et on réalise quelques cycles de chauffage jusqu'à 600°C. On vérifie ainsi que les températures d'homogénéisation et de réapparition de la bulle d'air restent les mêmes pour tous les cycles, signifiant qu'il n'y a pas de fuite d'eau au niveau du joint. Pour l'expérience proprement dite, la chambre à échantillons de la CED est à nouveau remplie avec de l'eau et une bulle d'air, ainsi que l'échantillon. Au fur et à mesure de la chauffe, la bulle d'air se dissout dans l'eau et le joint métallique subit des contraintes. Si on atteint une température supérieure à celle de la stabilisation, le joint peut se déformer et le volume de la chambre à échantillons diminuer. Cependant, lorsque la température et la pression d'équilibre sont atteintes et que l'on trempe l'échantillon, le volume de la chambre à échantillons reste constant tout au long du refroidissement car le système est isochore (Shen *et al.*, 1993a). La pression est alors calculée grâce à la mesure de la densité du fluide aqueux final, obtenue par la température d'homogénéisation de la bulle de vapeur d'eau réapparue après la trempe.

#### **B.2.4. Discussion sur la mesure de la température et de la pression**

##### ***B.2.4.1. Discussion sur la mesure de la température***

La mesure de la température en CED Bassett est précise, grâce à la lecture par les thermocouples de type K, à  $\pm 1^\circ\text{C}$  près. Cependant la lecture de la température dépend de la position des deux thermocouples qui sont collés sur les pentes des diamants : celle-ci ne doit pas varier au cours de l'expérience et doit être régulièrement vérifiée.

De plus, même si le diamant est un excellent conducteur thermique, il existe un gradient de température entre le point de mesure par le thermocouple et l'échantillon, en général posé sur un diamant. Ce gradient de température est calibré à l'aide d'étalons, grâce à l'observation de changements de phases. Mais cette calibration est effectuée uniquement à pression ambiante.

Enfin, les deux diamants ne se touchant pas, il existe également un gradient de température entre les deux diamants, gradient que l'on ne sait pas mesurer. Lors de nos expériences en



température et où le milieu de pression est un fluide, la convection qui a lieu dans la chambre à échantillons minimise ce gradient, notamment pour des températures supérieures à 600°C. L'idéal serait de pouvoir mesurer la température au sein même de la chambre à échantillons.

#### ***B.2.4.2. Discussion sur le calcul de la pression***

La détermination de la pression en CED de type hydrothermale par l'utilisation de l'équation d'état de l'eau pure établie par Saul & Wagner (1989), même lorsque le fluide aqueux n'est pas pur, est source de controverse. Cependant, c'est à l'heure actuelle le seul moyen connu permettant de calculer la pression dans ce type de CED, pour des pressions allant jusqu'à 20 kbar et des températures supérieures à 500°C, et pour des systèmes réactifs comme les fluides aqueux et/ou hydratés.

En effet, lorsque la pression est calculée en utilisant l'équation d'état du fluide transmetteur de pression, on suppose que le fluide (ici l'eau) est un corps pur. Ceci n'est pas le cas puisqu'au cours de l'expérience, avec l'augmentation de la pression et de la température, le silicate se dissout dans l'eau et vice versa.

Des expériences de dissolution de silice dans de l'eau en équilibre avec des grains de quartz en CED hydrothermale ont été menées par Zotov & Keppler (2002), pour une pression allant jusqu'à 14 kbar et une température allant jusqu'à 900°C. Ils ont montré que la spéciation de SiO<sub>2</sub> dissous dans un fluide aqueux est différente suivant les conditions de P et T, et notamment entre le début de la trempe à 900°C et la fin de la trempe à T ambiante (ce qui implique que les volumes d'eau et de silicate en pression et en température sont différents). Il semble donc qu'assimiler le fluide aqueux à un fluide pur est source d'incertitude dans le calcul de la pression si l'on travaille dans une CED avec des silicates liquides en équilibre avec de l'eau.

Néanmoins certaines études réalisées pour des systèmes similaires (fluides aqueux + silicates liquides) montrent que cette approximation est justifiée.

En 1999, Bureau & Keppler ont réalisé des expériences de miscibilité totale entre un liquide silicaté de composition haplogranitique et un fluide aqueux en CED hydrothermale pour des pressions allant de 12 kbar à 17 kbar et des températures de 600°C à 850°C, donc dans des conditions P-T-H<sub>2</sub>O proches de celles de nos expériences. Ils ont mesuré la teneur en eau du

système *in situ*, en fonction de la pression, par spectroscopie infrarouge. Pour une pression de 15,5 kbar et une température de 750°C, ils ont mesuré une teneur en eau de  $26 \pm 8$  %pds. Si l'on calcule une teneur en eau théorique pour ces conditions P-T par le modèle de Zhang (1999) extrapolé pour des pressions supérieures à 8 kbar, la teneur en eau est de  $\sim 25$  %pds. Le bon accord entre les mesures de la solubilité de l'eau *in situ* et le calcul de la solubilité prouve que la pression calculée en utilisant l'équation du fluide est correcte.

Mysen & Cody (2004) ont eux aussi étudié la miscibilité totale entre un silicate de composition haplogranite et un fluide aqueux dans des conditions P-T similaires, ils ont déterminé les courbes critiques dans un diagramme P en fonction de T. Leurs expériences ont été réalisées dans un autoclave à chauffage externe où l'incertitude sur la mesure de la pression est de l'ordre de 1 kbar. Les courbes critiques de la miscibilité totale de l'haplogranite et de l'eau des deux études sont concordantes avec celles déterminées en cellules de type Bassett par Bureau & Keppler (1999), renforçant ainsi l'idée que le calcul de la pression en CED hydrothermale est correct.

De même, les résultats de Mysen & Wheeler (2000) montrent que les isochores d'un fluide aqueux saturé en silicates ne sont pas si différentes de celles d'un fluide aqueux pur pour la gamme P-T de nos expériences. En effet, ils ont réalisé des expériences de diffusion de l'eau dans un liquide silicaté de composition  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  avec des teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  variant de 0 %mol à 6 %mol, pour une pression de 8 à 20 kbar et une température de 1000 à 1300°C. Ils ont ainsi déterminé que pour une pression allant de 10 kbar à 16 kbar, la variation de l'isochore d'un fluide saturé en silicate varie de 0 à 1,6 kbar par rapport à de l'eau pure, pour les différentes teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Ainsi, on peut dire que le calcul de la pression dans les cellules à enclumes de diamants hydrothermales en utilisant les équations d'état du fluide transmetteur de pression est correct avec une imprécision sur le calcul de l'ordre de 2 kbar. C'est, encore aujourd'hui, le seul moyen de calculer la pression dans ce type de cellule. Un moyen alternatif et idéal serait de pouvoir mesurer la pression *in situ*, pendant les expériences en P et T, en utilisant des sondes de pression adaptées.

### **B.3. Implantation de capteurs dans les enclumes de diamants ou « enclumes intelligentes »**

La technologie d'implantation de capteurs dans des enclumes de diamants est relativement récente, elle date de la fin des années 90. Au cours de ce travail, j'ai pu participer au développement des enclumes de diamants implantées en tant que capteur de température, et de leur adaptation sur la cellule à enclumes de diamants de type Burchard-Zaitsev.

Le principe des enclumes de diamants implantées consiste à créer des microstructures piézo-résistives dans le réseau cristallin du diamant, structures sensibles aux conditions de pression, température et conductivité électrique appliquées sur le diamant. Ces structures se font par implantation d'ions dans le diamant.

L'implantation d'ions de faible masse atomique (bore B, carbone C, azote N) dans des diamants a été réalisée pour la première fois par Vavilov *et al.* (1966). Ils ont montré qu'en intégrant des ions dans le réseau cristallin du diamant, celui-ci pouvait être activé électriquement et se comporter comme un semi-conducteur. Depuis, de nombreuses études ont permis d'améliorer les techniques d'implantation afin d'optimiser au maximum les propriétés électroniques des diamants (*e.g.* Braunstein & Kalish, 1982 ; Prins, 1988 ; Zeidler *et al.*, 1993 ; Prins, 2002 ; Vogel *et al.*, 2004). Les techniques que nous avons utilisées ici sont directement inspirées des travaux des industriels, et notamment de Prins (*e.g.* 1982 ; 1986 ; 1988 ; 1989 ; Prins & Derry, 2000).

Nous allons présenter ici brièvement le principe des diamants semi-conducteurs ainsi que la technologie d'implantation ionique permettant de réaliser les enclumes de diamants implantées. Nous présenterons ensuite les différents types de capteurs implantés dans des enclumes de diamants, ainsi que le mode opératoire de leur fabrication.

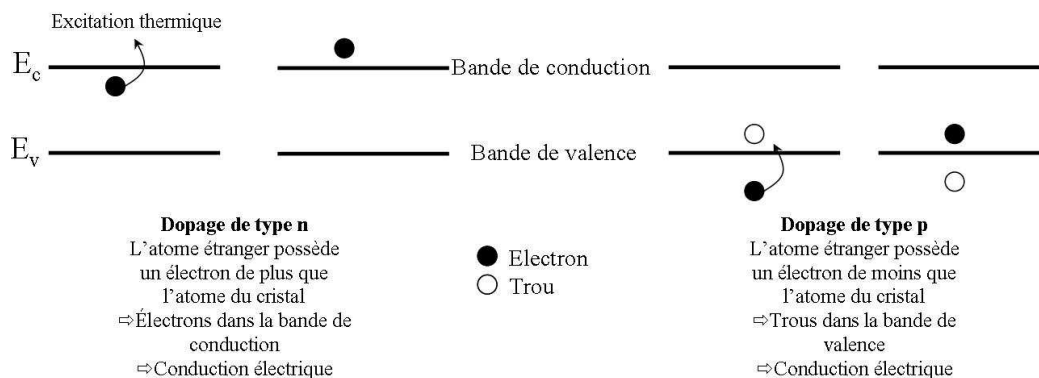
#### **B.3.1. Définition et principe des diamants semi-conducteurs**

Un semi-conducteur est un matériau qui se conduit comme un isolant à  $T = 0$  K mais qui conduit l'électricité quand la température augmente. Le diamant, lorsqu'il est parfaitement pur, est un cristal isolant. Cependant, les diamants naturels sont rarement purs, et possèdent des défauts dans leur réseau cristallin : des atomes étrangers sont placés dans le réseau, soit en position de substitution d'un atome de C, soit en position interstitielle. La présence de ces

atomes étrangers modifie les propriétés électriques du diamant et fait qu'il se comporte comme un semi-conducteur.

A un niveau microscopique, le diamant, comme tous les cristaux, possède des niveaux d'énergie dans lesquels se placent les électrons des atomes de son réseau. Le remplissage de ces niveaux d'énergie respecte le principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire que la dernière bande d'énergie remplie est celle d'énergie la plus haute : c'est la bande de valence. La première bande d'énergie inoccupée, située juste au dessus de la bande de valence, est appelée bande de conduction. C'est le remplissage des bandes de conduction et de valence qui va déterminer la conduction de l'électricité dans le diamant.

Lorsqu'un atome étranger possède un électron de valence de plus que l'atome du cristal auquel il se substitue, l'électron « en trop » va passer de la bande de valence à la bande de conduction par excitation thermique, et participer à la conduction dans le cristal. Dans ce cas là, le dopage est qualifié de type n, l'atome dopant se comporte comme un donneur d'électron (Figure II.21).



**Figure II.21 – Schéma simplifié des différents types de dopage des semi-conducteurs**  
 {Tiré de Ngô & Ngô, 2007}

Au contraire, si l'atome étranger possède un électron de valence en moins que l'atome du cristal auquel il se substitue, il va se comporter comme un accepteur d'électron, et va prendre un électron de la bande de valence. Il y a alors création d'un trou dans la bande de valence. Le dopage est alors qualifié de type p (Figure II.21).

Pour un semi-conducteur, la conductivité est d'autant plus grande que le nombre d'électrons dans la bande de conduction est élevé.

Pour la fabrication des enclumes de diamants implantées, on introduit un circuit de bore sous la surface de l'enclume. Une dose d'ions B est implantée à une certaine profondeur, ces atomes vont se substituer aux atomes de C dans le réseau cristallin du diamant. Comme l'atome de B possède un électron de valence en moins par rapport à l'atome de C, l'atome de B devient une charge négative et se comporte comme un accepteur d'électrons. Le dopage des diamants par des ions B est de type p. Comme la dose d'ions B implantée est importante, de l'ordre de  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , il y a création de bandes de trous dans le diamant qui permettent de former des couches conductrices électriquement. Plus la dose d'ions B implantée est forte, plus la concentration d'accepteurs d'électrons dans le diamant est forte, et plus la conductivité du diamant augmente.

Sous l'action d'un champ électrique, en appliquant une tension entre deux contacts du circuit implanté, on peut mesurer dans ce circuit la variation de la résistance du diamant induite par l'effet des contraintes appliquées sur le diamant (pression) ou par l'effet de la température, à la condition que les enclumes aient été préalablement calibrées pour différentes pressions ou températures.

### **B.3.2. Présentation de l'implantation ionique**

La technique d'implantation d'ions consiste à projeter des ions de grande vitesse (de l'ordre du keV ou du MeV) sur un matériau cible afin de le modifier : les ions projetés s'intègrent dans le matériau et modifient sa composition chimique. La profondeur de l'implantation dépend de la masse de la particule accélérée et de l'énergie d'accélération.

Les applications majeures de cette technique sont la microélectronique, notamment le dopage des semi-conducteurs, la synthèse de nouvelles phases, le contrôle des dommages créés dans les réseaux cristallins et la modification des propriétés électroniques, optiques, magnétiques ou mécaniques des matériaux.

Pour accélérer des ions, on utilise des accélérateurs de particules, capables d'accélérer un faisceau de particules chargées sur un matériau cible et d'analyser les produits émis par l'interaction entre ces particules incidentes et les particules de la cible.

Il existe deux grands types d'accélérateurs de particules : les accélérateurs linéaires (par exemple les Van de Graaff ou les Tandems) et les accélérateurs circulaires (cyclotrons et synchrotrons).

Un accélérateur de particules est composé d'une source de particules, qui sont généralement des ions ou des électrons. Un champ électrique sert à accélérer ces particules, de la source vers la cible, elles sont donc chargées.

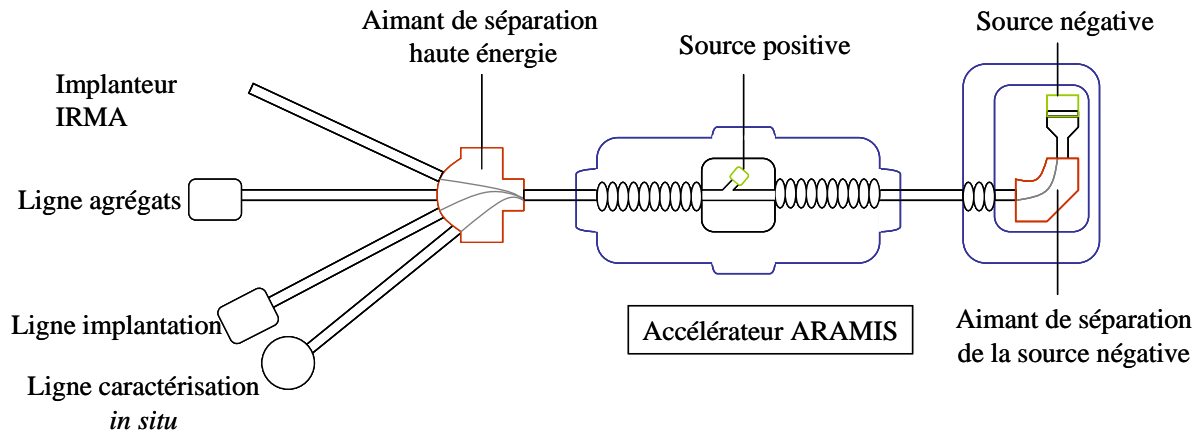
Afin de donner au faisceau des spécificités de géométrie ou de direction, plusieurs éléments sont introduits dans les lignes de faisceaux. Ainsi des combinaisons de lentilles (divergentes ou convergentes) permettent de focaliser le faisceau de particules pour obtenir une taille définie. Des déflecteurs composés le plus souvent d'aimants séparateurs permettent d'orienter le faisceau dans une direction donnée.

Enfin, un détecteur permet de « voir » les particules produites ; il est placé de manière stratégique par rapport au faisceau incident, suivant les particules à détecter.

La cible est constituée du matériau à étudier et sur lequel le faisceau va frapper. L'épaisseur de la cible dépend du type d'analyse que l'on effectue et de la portée de la particule incidente. Dans ce travail, nous avons utilisé la technique d'implantation ionique pour implanter des ions B et C dans des enclumes de diamants.

Les différentes implantations ont été réalisées sur deux accélérateurs présentés ci-dessous : l'accélérateur ARAMIS (CSNSM, Orsay, France) en collaboration avec Sylvain Henry et le projecteur d'ions RUBION (Bochum, Allemagne) en collaboration avec Michael Burchard.

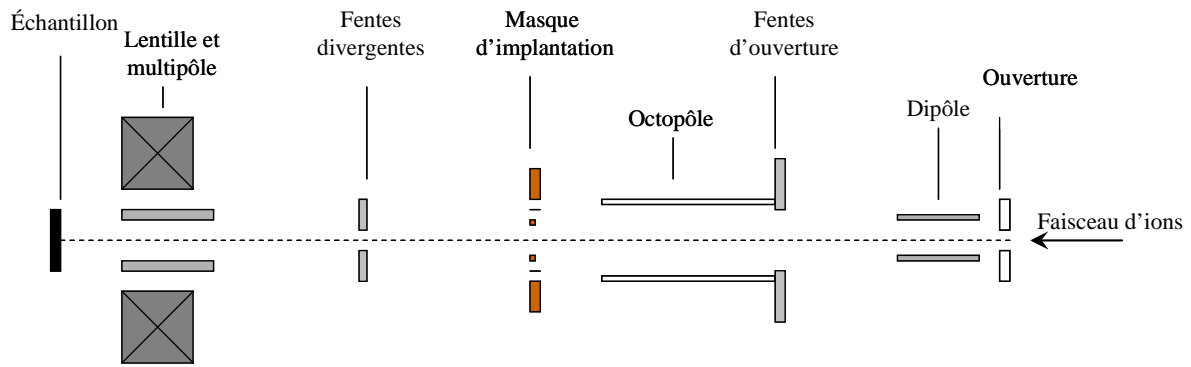
L'accélérateur ARAMIS (Accelerator for Research on Astrophysics, Microanalysis and Implantation in Solids) est présenté schématiquement dans la Figure II.22. C'est un accélérateur électrostatique de type Tandem d'une tension maximale de 2 MV (Cottureau *et al.*, 1989 ; 1990). Il peut fonctionner soit en mode Tandem (lorsque la source d'ions est négative) soit en mode Van de Graaff (lorsque la source d'ions est positive).



**Figure II.22 – Schéma simplifié de l'accélérateur ARAMIS**  
 {tiré de Chauvin *et al.*, 2007}

Pour la fabrication des enclumes de diamants, l'implantation d'ions B a été réalisée en utilisant le mode Tandem et en utilisant la ligne d'expérience dédiée à l'implantation haute énergie, soit 1 MeV ou 2 MeV. Certaines des implantations ont été réalisées à une température de 800°C, nécessitant l'utilisation d'un porte-échantillon chauffant. Un système de masques en « pochoir » est positionné sur le diamant et permet d'implanter un motif spécifique sur la cible.

Nous avons utilisé le projecteur d'ions appelé RUBION afin de réaliser des micro-implantations de B et de C dans le diamant (Figure II.23). Ce projecteur d'ions est relié à un accélérateur de particules de type dynamitron DTL (Dynamitron Tandem Laboratory) fonctionnant en mode Tandem qui permet d'accélérer les particules avec une tension maximale de 4 MV et d'amener le faisceau d'ions vers le projecteur. Le faisceau d'ions de haute énergie est focalisé grâce à un solénoïde supraconducteur, amenant les ions de haute énergie vers le masque d'implantation placé devant la cible à implanter (Stephan *et al.*, 2001).



**Figure II.23 – Schéma du projecteur d'ions RUBION**  
 { tiré de Stephan *et al.*, 2001 }

L'intérêt de cette installation est qu'elle permet de réaliser des micro-implantations de quelques  $\mu\text{m}$  avec une résolution spatiale inférieure à 40 nm tout en gardant une énergie initiale des ions élevée de l'ordre du MeV, indispensable pour l'implantation des ions dans les diamants.

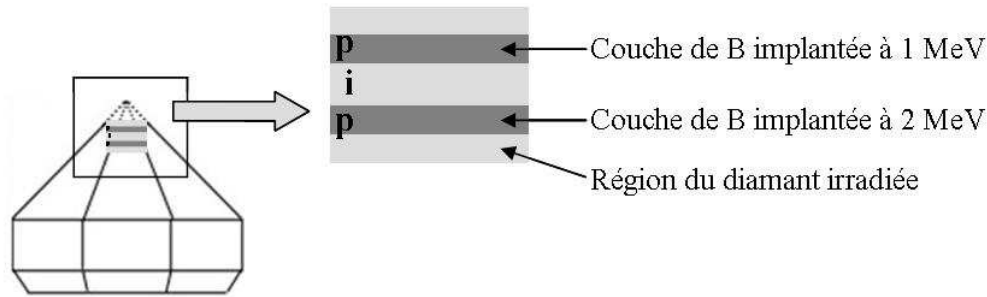
### B.3.3. Les différents types de capteurs existants

Grâce à la technologie d'implantation dans les diamants, plusieurs types de capteurs peuvent être fabriqués.

#### *B.3.3.1. Les capteurs de pression et de température*

Les premiers capteurs réalisés sont des structures sensibles à la pression. Les premiers tests, réalisés à température ambiante, ont permis de mettre au point un motif d'implantation optimal pour mesurer la variation de l'intensité ou de la résistance du diamant en fonction du motif implanté (Zaitsev *et al.*, 1999). Le premier motif d'implantation est une seule ligne de B. Le deuxième motif consiste en l'implantation de deux lignes de B sous la tablette du diamant à deux épaisseurs différentes, formant une diode de type p-i-p, où les deux couches p sont des couches de B implanté, et la couche i est la couche de compensation des accepteurs d'électrons (Zaitsev *et al.*, 2001 ; Figure II.24).

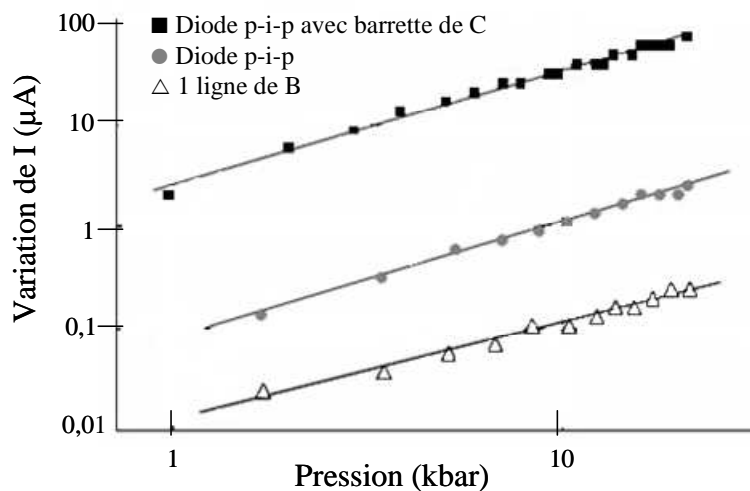




**Figure II.24 – Schéma de la diode p-i-p**  
{ tiré de Zaitsev *et al.*, 2001 ; Bureau *et al.*, 2006 }

Le troisième motif consiste en la formation d'une diode p-i-p à laquelle est ajoutée une couche d'ions C.

Zaistev *et al.* (2001) ont alors étudié l'évolution de l'intensité au sein des structures implantées en fonction de la pression appliquée et suivant ces trois motifs d'implantations. Pour cela, ils ont choisi deux contacts entre lesquels ils ont appliqué une tension constante de 10 V. Puis ils ont augmenté la pression et observé l'intensité induite par l'augmentation de la contrainte mécanique sur l'enclume implantée (Figure II.25).



**Figure II.25 – Mesure de la variation du signal d'intensité du courant électrique en fonction de la pression à température ambiante**  
{ tiré de Zaitsev *et al.*, 2001 }

Lorsqu'une seule ligne de B est implantée, les courants mesurés sont de l'ordre de la dizaine à la centaine de nA, et sont difficilement mesurables. Lorsque deux lignes de B sont implantées, créant la diode p-i-p, le courant mesuré augmente d'un facteur 10. Enfin lorsque l'on rajoute une barrette de C au-dessus des deux lignes de B, on gagne à nouveau un facteur 10 dans la

valeur du courant mesurée. L'amplitude de la réponse du diamant au changement de pression est alors plus élevée et devient raisonnablement mesurable, de l'ordre du  $\mu\text{A}$ .

Ainsi, pour utiliser ces capteurs en tant que capteurs de pression, Zaitsev *et al.* (1999) ont montré que la diode p-i-p avec la barrette de C était la meilleure configuration parmi celles testées.

Des tests ont également été réalisés sur pour étudier la stabilité des lignes de B implantées dans les diamants pour une température allant jusqu'à  $1650^\circ\text{C}$ . Vogel *et al.* (2004) ont montré qu'une ligne de B implantée reste stable mécaniquement, et que les performances électroniques des couches de B implantées sont inchangées avec la température si celle-ci reste inférieure à  $1500^\circ\text{C}$ , permettant donc d'utiliser les diamants implantés comme capteurs de température dans notre configuration expérimentale. Ce sont ces capteurs de température que nous avons développés dans des enclumes de diamants.

### ***B.3.3.2. Autres applications***

Le deuxième type de capteur consiste à implanter quatre lignes de B dans une enclume de diamants, avec quatre points de mesure (sorties des contacts) au niveau de la chambre à échantillons, afin de permettre des mesures de conductivité électrique de la charge expérimentale. Pour plus de détails sur ce capteur, le lecteur pourra se référer à Bureau *et al.* (2006).

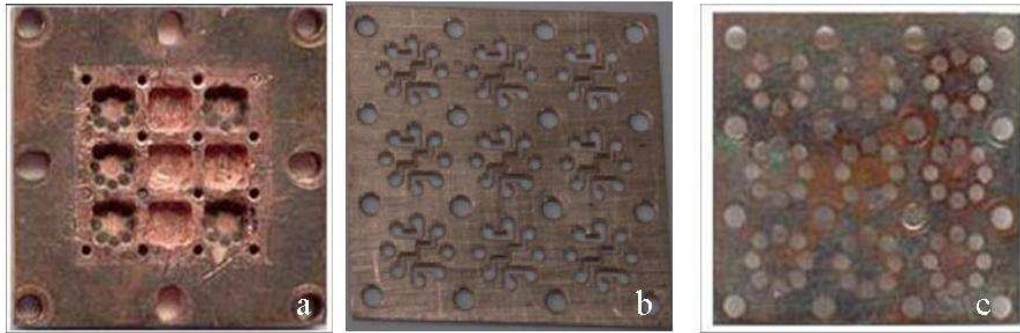
Enfin, il est possible d'utiliser l'implantation de lignes de B dans les enclumes de diamants servant de filaments chauffants ; le diamant lui-même est utilisé comme un micro-four lorsqu'on injecte un courant électrique par l'intermédiaire des contacts sur les faces du diamant.

## **B.3.4. Préparation des capteurs de température**

### ***B.3.4.1. Fabrication de la diode***

Afin de réaliser les capteurs de température, nous utilisons le motif d'implantation de la diode p-i-p. Pour cela, deux couches de B sont implantées à deux épaisseurs différentes sous la tablette du diamant : la couche la plus profonde est implantée à  $1,2\ \mu\text{m}$  sous la surface avec une énergie de  $2\ \text{MeV}$  ; la deuxième couche est implantée à  $0,75\ \mu\text{m}$  de profondeur avec une énergie de  $1\ \text{MeV}$ . Les doses implantées sont de  $2 \cdot 10^{16}\ \text{B.cm}^{-2}$ . Ces deux implantations se

font à une température de 800°C pour éviter l'amorphisation du réseau cristallin du diamant induite par l'irradiation sous vide. Lors de l'implantation, les diamants sont placés dans un support en cuivre (Cu), car le Cu ne réagit pas avec le diamant lorsque l'on chauffe à 800°C. Les diamants sont ensuite recouverts par un système de masques (Meijer & Stephan, 1998) pour n'implanter que le « motif » voulu (Figure II.26.a) : on implante les deux lignes de B sur la tablette supérieure, avec un angle de 7° entre les deux lignes (Figure II.27).



**Figure II.26 – Support (a) et masque pour l'implantation des lignes de B (b) et des contacts entre capteurs et aiguilles de WC sur les pentes des diamants (c)**

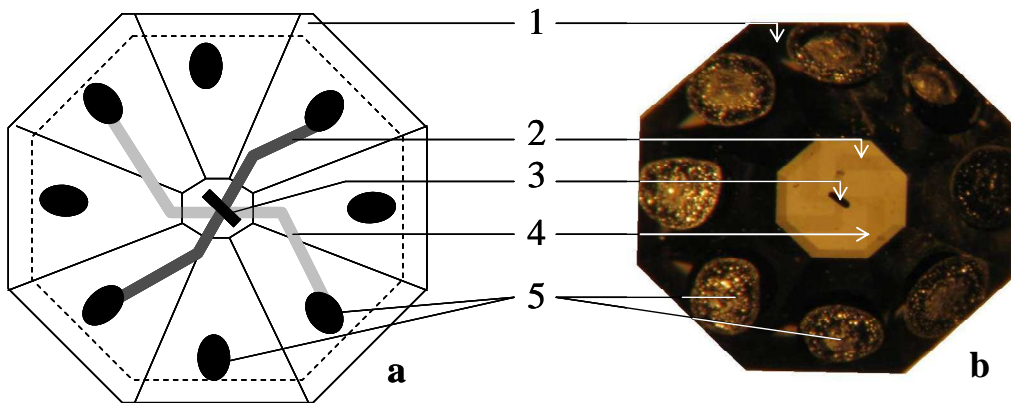
Une troisième ligne d'ions C est implantée dans le diamant, à une énergie de 5 MeV grâce au projecteur d'ions RUBION. Cette barrette de C de faible dimension et nécessitant une implantation à l'aide d'un faisceau focalisé est située au dessus des deux lignes de B (Figure II.27).

Après ces trois séries d'implantation, il est nécessaire de réaliser un recuit à 1500°C et sous vide pendant une heure, afin de stabiliser les atomes de B dans le réseau après l'implantation. Le recuit sert également à réparer le réseau cristallin du diamant qui a été endommagé lors de l'implantation, par recristallisation du diamant sur tout le parcours traversé par les ions.

Ce recuit entraîne une graphitisation de toute la surface du diamant. Par attaque acide d'un mélange  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  à 80°C ou par abrasion grâce à un plasma à oxygène, la couche de surface oxydée du diamant est nettoyée. C'est une étape nécessaire pour que la surface du diamant ne soit pas conductrice, ce qui parasiterait le signal de résistance mesuré via les capteurs et rendrait impossible leur utilisation.

### B.3.4.2. Fabrication des contacts

Pour connecter la diode vers l'extérieur, et notamment vers les systèmes de mesures du signal du courant (aiguilles conductrices en WC, voir paragraphe suivant), on réalise une implantation d'ions B sur les huit faces du diamant grâce à un deuxième masque (Figure II.26.b).



**Figure II.27 – Schéma (a) {tiré de Bureau *et al.*, 2006} et photographie (b) d'un diamant implanté :** [1] diamant ; [2] ligne d'implantation de B à 1 MeV ; [3] ligne d'implantation de C à 5 MeV ; [4] ligne d'implantation de B à 2 MeV ; [5] contacts extérieurs

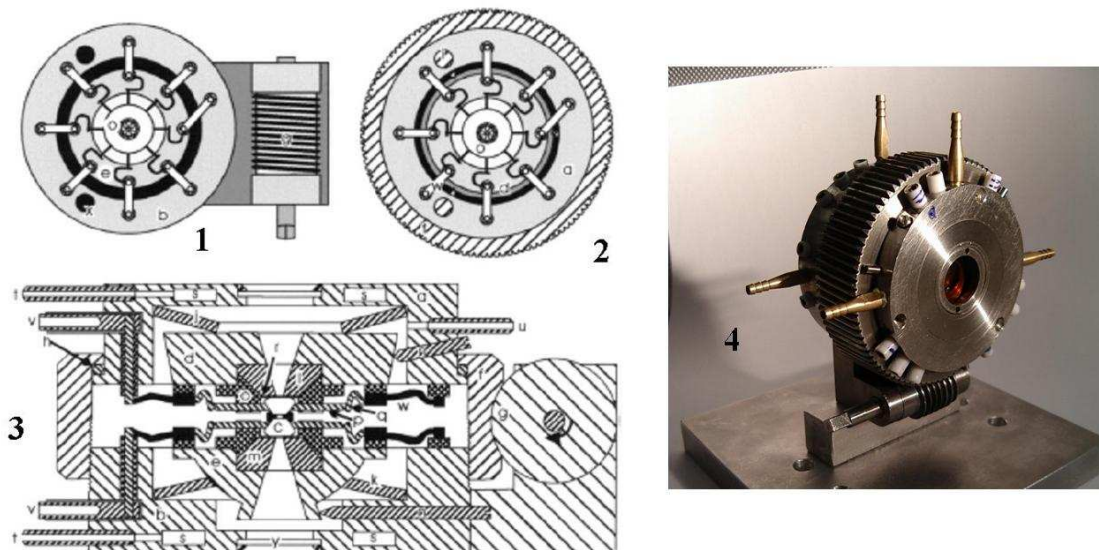
Cette implantation se fait à température ambiante, entraînant l'amorphisation du diamant entre les couches de B implantées et les contacts, permettant donc de réaliser les contacts entre les capteurs et l'appareil de mesure. Afin de retirer la couche de diamant pur qui reste à la surface des contacts, formant une fine couche isolante électriquement, on abrase les faces du diamant. Enfin, afin d'améliorer la conductivité électrique entre ces contacts et le système de connexion vers la cellule, on ajoute de la colle de Pt sur chacun des contacts. Celle-ci est ensuite recuite à 1300°C sous vide pour évaporer l'éluant : les contacts sont donc constitués de Pt pur, qui a pénétré dans le diamant abrasé, et permet le contact électrique entre les lignes de B implantées et les systèmes de mesures de résistance (Figure II.27).

Ces enclumes de diamants implantées sont ensuite placées dans une CED de type Burchard-Zaistev, présentée dans la section suivante.

## B.4. La cellule à enclumes de diamants de type Burchard-Zaitsev

### B.4.1. Principe

La cellule à enclumes de diamants de type Burchard-Zaitsev (Burchard *et al.*, 2003) du nom de ces inventeurs, est une cellule de type hydrothermale permettant de travailler pour une gamme de pression allant de  $P$  ambiante à 45 kbar et jusqu'à 1200°C. Sa principale particularité est qu'elle a été conçue pour recevoir des diamants implantés, permettant ainsi tous types de mesures électriques (8 connexions possibles par diamant), ainsi que le chauffage de la charge expérimentale via les diamants. Cette cellule est optimisée par rapport à la cellule de type Bassett. Elle présente de manière compacte un circuit de refroidissement d'eau et un circuit de circulation de gaz réducteur pour éviter les oxydations. De plus, son système de fermeture avec un grand pas de vis permet une mise en pression plus homogène entre les deux enclumes que les trois vis de la cellule Bassett. Elle est présentée dans la Figure II.28.



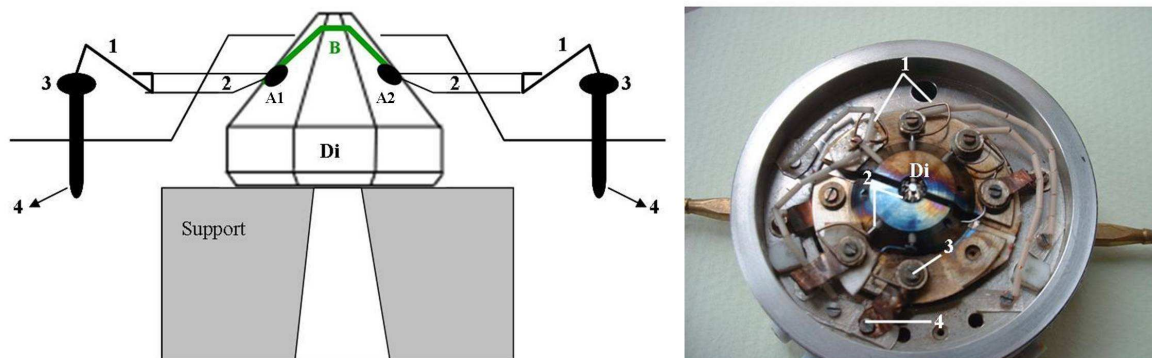
**Figure II.28 – Schéma de principe de la CED de type Burchard** {tiré de Burchard *et al.*, 2003} : (1) platine inférieure ; (2) platine supérieure ; (3) coupe ; (4) photographie  
[a,b] platines supérieure et inférieure ; [c] diamants implantés ; [d,e] porte-enclumes [f] vis de pression ; [l,m] enclumes [n] vis d'ajustement pour l'alignement ; [o] plateau ; [p] aiguilles ; [q] ressorts en acier ; [r] plaque isolante (mica) ; [s,t] système de refroidissement ; [u] système de circulation du gaz ; [v,w] connexions pour l'alimentation des fours ; [y] accès optique, fenêtre.

Dans cette cellule, les deux platines inférieure et supérieure portant les enclumes de diamants (qu'elles soient implantées ou non) sont maintenues sur des supports qui permettent de les aligner l'une par rapport à l'autre grâce à des vis. Dans ces enclumes, les diamants ne sont donc ni collés, ni sertis.

La principale originalité de ce concept est que le système de maintien des diamants assure également les connexions électriques. En effet, les diamants sont maintenus par huit aiguilles métalliques disposées en étoile. Ces aiguilles étant conductrices, elles assurent le contact avec les structures implantées et permettent les mesures de conductivité électrique ou le chauffage. Deux plateaux, en forme de demi disques, sont percés par quatre ouvertures radiales chacun et placés sur les enclumes autour du diamant. Les ouvertures radiales permettent de faire les contacts électriques entre l'enclume de diamant et le corps de la cellule. Pour cela, des aiguilles conductrices en WC, reliées à des ressorts en acier, eux-mêmes reliés à un système de vis, sont placées dans ces ouvertures (Figure II.29).

Lorsque les ressorts en acier et les aiguilles en WC sont bien disposés (de force égale sur les huit faces du diamant), le diamant est maintenu sur son support, parfaitement centré.

Les platines possèdent des connexions électriques pour l'alimentation des diamants en tant que fours, pour la mise en place de thermocouples de type K, ainsi que pour l'utilisation des enclumes en tant que capteurs de P et T.



**Figure II.29 – Schéma simplifié du montage central autour du diamant :** [Di] diamant implanté ; [1] ressorts en acier ; [2] aiguilles en WC ; [3] vis ; [4] connexions vers le porte enclume ; [A1, A2] contacts extérieurs

Pour limiter l'expansion thermique lorsque l'on chauffe et les problèmes mécaniques qui en résultent, un système de refroidissement par circulation d'eau est intégré dans le corps de la cellule, permettant de garder la cellule à température ambiante pendant les expériences. Un système de circulation de gaz réducteur ( $\text{Ar} + 1\% \text{H}_2$ ) est également intégré dans le corps de la cellule pour éviter l'oxydation des diamants.

Après l'alignement des diamants et le chargement de la cellule, la cellule est fermée en plaçant la platine supérieure sur la platine inférieure par l'intermédiaire d'une vis-guide et en fermant l'écrou placé autour de la cellule (Figure II.28).

#### **B.4.2. Les premiers tests de la cellule à enclumes de diamants Burchard-Zaitsev**

Les premiers tests réalisés avec la CED Burchard-Zaitsev ont été effectués par Zaitsev *et al.* (1999, 2001). Ils ont testé la réponse des capteurs implantés en fonction de la pression appliquée sur le diamant (voir paragraphe B.3.3.1). Pour cela, ils ont introduit une enclume de diamant implantée en face d'une enclume de diamant non implantée dans la cellule, et ont testé la variation de l'intensité du diamant par l'intermédiaire des aiguilles en WC après application d'un courant électrique par ces mêmes connexions et en fonction de la pression appliquée sur le diamant. Ces tests ont été réalisés jusqu'à une pression de plus de 10 kbar (Figure II.25).

D'autres tests, effectués à température ambiante et une pression de 4 kbar, ont couplé la CED Burchard-Zaitsev à la technique de diffraction des rayons X. Burchard *et al.* (2006) ont ainsi montré que les propriétés de transmission des rayons X à travers le diamant implanté sont les mêmes que pour un diamant non implanté, quelle que soit l'énergie du faisceau des rayons X incidents. Ils ont également pu montrer que pour une énergie incidente du faisceau allant de 10 à 18 keV, la réponse électrique du diamant (soit la résistance en  $\Omega$ ) est indépendante de l'énergie du faisceau incident. Ces tests prouvent que l'on peut utiliser des enclumes de diamants équipées de capteurs de pressions pour faire de la spectroscopie X *in situ* tout en mesurant la pression.

#### **B.4.3. Modifications de la cellule Burchard-Zaitsev**

Il a été montré qu'il y avait incompatibilité entre l'utilisation des diamants comme fours et comme capteurs de P et de T. En effet, la valeur du courant délivré dans les diamants pour les chauffer est trop importante, typiquement de 80 V à 150 V pour une température de 800°C, tandis que le courant injecté dans les capteurs de P et T est de l'ordre de 0,1 V à 10 V. De ce fait, le signal du capteur est fortement influencé par ce courant parasite, rendant impossible l'utilisation des diamants en tant que fours (Bureau *et al.*, 2006).

Nous avons donc décidé de modifier la cellule en lui ajoutant des petits fours externes inspirés de la technologie Bassett afin de chauffer les diamants par conduction thermique par leurs supports en WC. Les diamants implantés sont maintenus par les aiguilles sur ces supports, sur lesquels sont enroulées des résistances chauffantes en Mo. Pour l'alimentation des résistances

chauffantes, le fil de Mo est directement relié aux connexions des platines par l'intermédiaire d'une vis conductrice, mais isolée du corps même de la cellule par une feuille de mica. La température est lue par un thermocouple pressé par ressort contre chacune de deux enclumes. Grâce à cette modification, nous avons donc pu utiliser les enclumes de diamants implantées en tant que capteurs de T.

#### **B.4.4. Protocole expérimental**

##### ***B.4.4.1. Les premiers tests effectués en température***

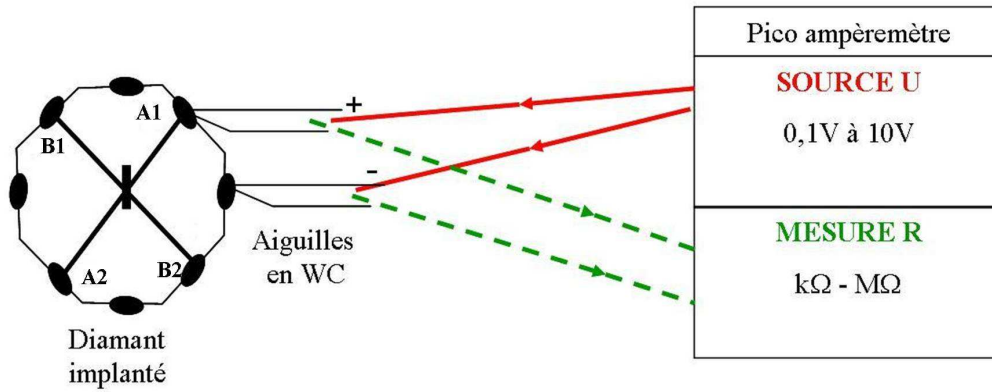
Les premiers tests réalisés en température ont consisté à étudier la stabilité mécanique et les propriétés électroniques des lignes de B implantées en fonction de la température, à pression ambiante. Vogel *et al.* (2004) ont testé l'effet d'une implantation à température ambiante plutôt qu'une implantation à froid par la technique CIRA Cold Implantation Rapid Annealing (*e.g.* Prins, 1993). Ces auteurs ont montré que le fait de réaliser l'implantation à T ambiante, suivie par différentes étapes de recuits jusqu'à 1650°C, augmentait l'efficacité du dopage d'un facteur  $\sim 10$  ainsi que le nombre d'ions B implantés activés électriquement. Rappelons qu'ils ont également montré que la stabilité mécanique de la couche de B implantée n'est pas diminuée par les hautes températures des recuits nécessaires à la cicatrisation du réseau cristallin du diamant après implantation.

D'autres tests, réalisés à pression ambiante, ont permis d'étudier la variation de l'intensité du diamant dans une enclume implantée en fonction de la température (Burchard, comm. pers.). Pour cela, un diamant implanté avec une diode p-i-p et la barrette de C a été chauffé, de 100°C à 900°C, dans la cellule Burchard-Zaistev modifiée. La loi de variation de l'intensité du diamant avec la température est de type exponentiel (Figure II.41).

##### ***B.4.4.2. Description du montage expérimental***

Pour mesurer les courants des diamants implantés, on utilise un picoampèremètre (Keithley®). La principale caractéristique de ce type d'appareil est qu'il peut mesurer de très faibles courants (de l'ordre de la centaine de nA). Le picoampèremètre délivre un courant électrique dans le diamant (source de 0,1 à 10 V), et mesure en retour sa réponse électrique, en intensité ou en résistance (Figure II.30).

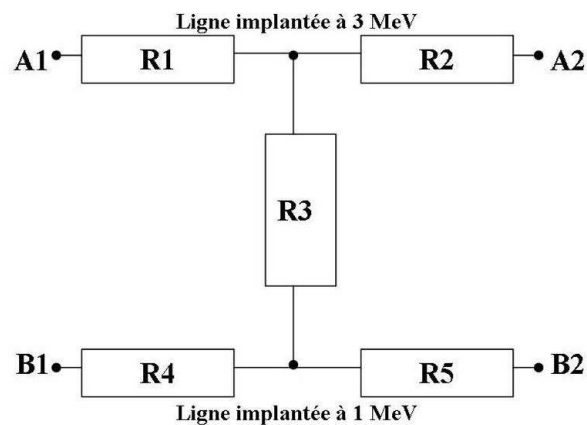




**Figure II.30 – Montage de l'injection de courant et de la mesure de la résistance du diamant implanté**

La stabilisation du signal de résistance n'étant pas immédiate, il est nécessaire d'attendre une dizaine de minutes la stabilisation de la mesure, réalisée manuellement avec un minuteur.

Plusieurs types de connexions sont possibles, suivant les paires de contacts utilisées (voir Burchard *et al.*, 2006) : soit on mesure la résistance du diamant sur chaque ligne de B implantée (contacts A1A2, B1B2), soit on mesure la résistance dans le diamant implanté via la diode p-i-p, ce sont les contacts A1B1, A1B2, A2B1, et A2B2 (Figure II.31).

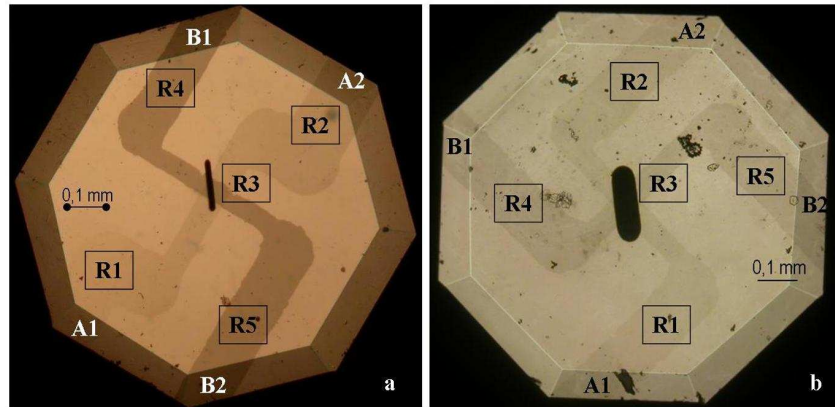


**Figure II.31 – Schéma équivalent des résistances mesurées sur les contacts des diamants implantés {tiré de Burchard *et al.*, 2006}**

#### B.4.4.3. Description des diamants implantés étudiés

Pour réaliser les capteurs, nous avons utilisé des diamants de type IA, contenant environ 0,1 % d'impuretés, notamment d'azote. Les deux diamants Di2 et Di3 utilisés pour cette étude sont taillés avec un biseau, ce qui empêche que les angles du diamant ne s'abîment au fur et à mesure des expériences. Cela permet également, pour les diamants implantés, de protéger les contacts extérieurs.

Pour cette étude, deux diamants implantés ont été calibrés à pression ambiante en fonction de la température dans la CED Burchard-Zaitsev (Figure II.32). Durant ces mesures, la température est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K maintenu contre la pente des diamants par pression des ressorts en acier (Figure II.29).



**Figure II.32 – Photographies des diamants implantés Di2 (a) et Di3 (b)**  
A1, A2, B1, B2 = contacts extérieurs ; R1 à R5 = résistances équivalentes

Les caractéristiques des deux diamants implantés sont présentées dans le Tableau II.5.

**Tableau II.5 – Caractéristiques des deux diamants implantés utilisés pour cette étude**

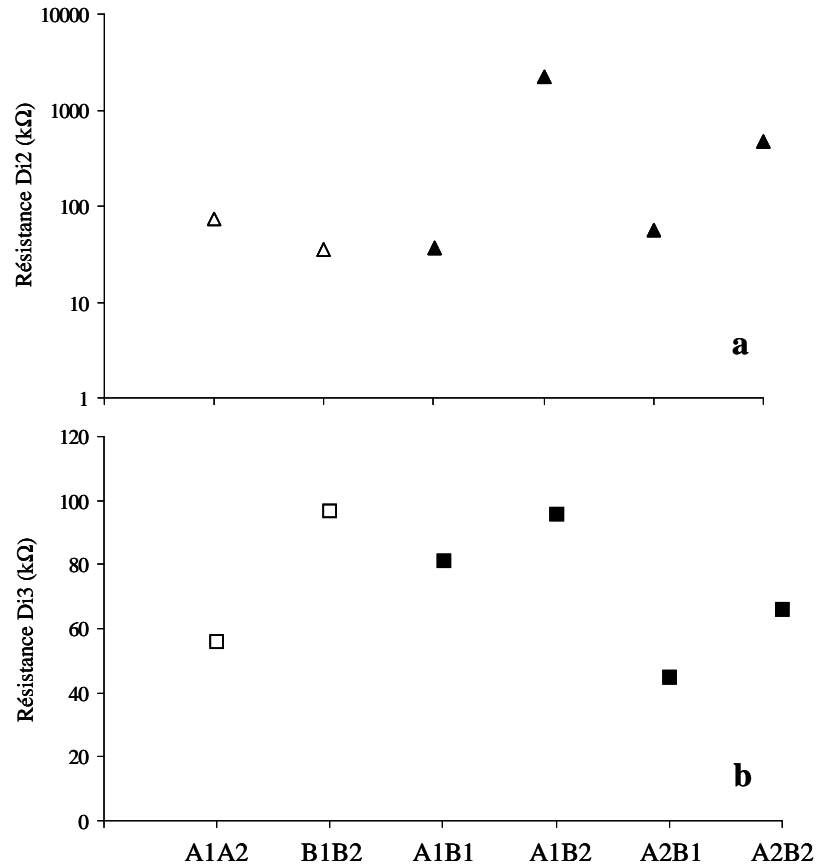
Diamant	Di2	Di3
Type	IA avec biseau	IA avec biseau
Implantations de B	Lignes à 1 et 2 MeV Dose : $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Rubion, Bochum	Lignes à 1 et 2 MeV Dose : $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Aramis, Orsay
Micro implantation de C	Barrette à 5 MeV Dose : $10^{18} \text{ cm}^{-2}$ Rubion, Bochum	Barrette à 5 MeV Dose : $10^{18} \text{ cm}^{-2}$ Rubion, Bochum
Implantation des contacts	2 MeV Dose : $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Rubion, Bochum	2 MeV Dose : $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Aramis, Orsay Réimplantation sur Rubion
Résistance de surface après traitement acide	$\sim 10 \text{ M}\Omega$	$\sim 18 \text{ M}\Omega$

#### B.4.5. Calibration de la température à pression ambiante

##### *B.4.5.1. Caractéristiques électriques des diamants et des contacts à température ambiante*

Nous avons tout d’abord déterminé les valeurs de la résistance des diamants implantés, à température et pression ambiantes, pour toutes les paires de contacts (Figure II.33).

La résistance mesurée dans les deux diamants via une ligne de B implantée varie de 30 k $\Omega$  à 100 k $\Omega$ . Lorsque la résistance est mesurée via la diode p-i-p, elle varie de 40 k $\Omega$  à plus de 2 M $\Omega$ . Il semblerait donc que la valeur de la résistance mesurée au sein d’une paire de contacts soit indépendante de la configuration de la mesure, entre deux contacts d’une ligne de B ou entre deux contacts passant par la diode p-i-p. Il ne semble pas y avoir de systématique sur la valeur de la résistance suivant la profondeur de l’implantation des lignes de B. Pour le diamant Di2, la résistance mesurée sur la ligne à 1 MeV (B1B2) est plus faible que celle mesurée sur la ligne à 2 MeV (A1A2). C’est l’inverse pour le diamant Di3.



**Figure II.33 – Résistance des diamants Di2 (a) et Di3 (b) mesurée sur les 6 paires de contacts extérieurs**

[ $\triangle$  = Di2 ;  $\square$  = Di3 ; symboles blancs = sur une ligne de B ;  
symboles noirs = via la diode p-i-p]

Le deuxième paramètre que nous avons testé est le sens de la mesure de la résistance, entre deux contacts (mesure i-j ou j-i). Nous avons effectué les mesures sur les contacts du diamant Di3, avec une source de 0,1 V. La résistance du diamant est la même quel que soit le sens de la mesure.

Le troisième paramètre que nous avons testé est la configuration de la cellule. En effet, les premiers tests ont été effectués sur une seule platine, en cellule ouverte, alors que les derniers tests ont été effectués en cellule fermée (voir Tableau II.6 et Tableau II.8).

**Tableau II.6 – Résistance des diamants Di2 et Di3 en configuration de cellule ouverte ou fermée à P et T ambiantes**

Contacts	Di2		Di3	
	Source = 0,1 V		Source = 0,1 V	
	R (k $\Omega$ )	R (k $\Omega$ )	R (k $\Omega$ )	R (k $\Omega$ )
	cellule ouverte	cellule fermée	cellule ouverte	cellule fermée
Sur une ligne implantée				
A1A2	72	nd <sup>1</sup>	56	56
B1B2	35	nd	97	96
Via la diode p-i-p				
A1B1	36	nd	81	80
A1B2	2176	2040	96	96
A2B1	55	nd	45	45
A2B2	468	nd	66	65

<sup>1</sup>nd : non déterminé

Pour le diamant Di2, la résistance mesurée pour les contacts A1B2 diminue de 136  $\Omega$  lorsque l'on ferme la cellule. Pour le diamant Di3, pour les contacts A1A2, A1B2 et A2B1, la mesure de la résistance en configuration de cellule ouverte ou fermée ne change pas la valeur de R. Pour les trois autres contacts A1B1, A2B2 et B1B2, la valeur de R diminue de 100  $\Omega$  lorsque l'on ferme la cellule. Il semble donc important de comparer des séries de mesures réalisées avec la même configuration de cellule, puisque la résistance mesurée dans le diamant implanté en réponse à l'application d'un courant électrique semble très sensible à l'environnement de la cellule.

Enfin, nous avons testé l'influence de l'ajout de gaz réducteur dans le système, ainsi que l'ajout de l'eau par le système de refroidissement (Tableau II.7). Pour ces mesures, il faut que la température soit exactement la même, pour ne mesurer que la variation de la résistance en fonction des paramètres de gaz et d'eau et non de la température.

**Tableau II.7 – Mesures de la résistance des diamants Di2 et Di3 en fonction de l'ajout de gaz et de la circulation d'eau à P ambiante via la diode p-i-p**

Paire de contacts	Di2 cellule ouverte S = 10 V		Di3 cellule fermée S = 10 V	
	R (k $\Omega$ ) sans gaz ni eau	R (k $\Omega$ ) avec gaz et eau	R (k $\Omega$ ) sans gaz ni eau	R (k $\Omega$ ) avec gaz et eau
Contacts A1B2 T = 27°C	1410	1460	nd	nd
Contacts A1B1 T = 26,5 °C	nd <sup>1</sup>	nd	69,36	69,47
Contacts A1B1 T = 27,5 °C	nd	nd	69,28	69,35
Contacts A1B1 T = 28,5 °C	nd	nd	67,12	67,21

<sup>1</sup>nd : non déterminé

Pour le diamant Di2, en configuration de cellule ouverte, nous avons mesuré la résistance pour les contacts A1B2, pour une température de 27°C, et une source de 10 V. La résistance mesurée sans gaz ni eau est de 1,41 M $\Omega$  ; après l'ajout du gaz réducteur et du système de refroidissement, la résistance mesurée est de 1,46 M $\Omega$ .

Pour le diamant Di3, en configuration de cellule fermée, nous avons mesuré la résistance pour les contacts A1B1, pour une température variant de 26,5°C à 28,5°C et pour une source de 10 V. La résistance sans gaz ni eau est toujours inférieure d'environ 100  $\Omega$  à la résistance mesurée avec le gaz et l'eau.

L'ajout de gaz réducteur dans la cellule, ainsi que du système de refroidissement, à température parfaitement identique, fait donc augmenter le signal de la résistance de 50  $\Omega$  à 100  $\Omega$ , pour les deux diamants. Ces valeurs sont très faibles, et ne sont pas forcément significatives. Ces mesures renforcent cependant le fait que la résistance mesurée dans le diamant implanté est très sensible à l'environnement extérieur de la cellule, nécessitant de réaliser des séries de mesures dans une configuration de cellule parfaitement identique.

#### ***B.4.5.2. Mesures de la résistance en fonction de la température***

Afin de calibrer le signal de résistance en fonction de la température dans la cellule Burchard équipée de capteurs de T, nous avons réalisé des séries de mesures de la résistance du diamant en fonction de la température, à pression ambiante, jusqu'à 600°C. La température est mesurée par les thermocouples positionnés sur la pente du diamant.

Ces différentes séries de mesures ont été réalisées en utilisant différentes paires de contacts : A1B1, A1B2 et A2B1 pour le diamant Di2 ; A1B1 et A1B2 pour le diamant Di3. Ces cinq paires de contacts, passant par la diode p-i-p, ont été choisies car leur comportement à froid est le plus adapté aux mesures en température : le signal de résistance est le moins variable possible dans le temps, et la résistance à froid est de l'ordre de la centaine de k $\Omega$  voire du M $\Omega$ .

En effet, l'une des propriétés des semi-conducteurs est qu'ils se comportent comme des isolants aux basses températures, et que leur conductivité augmente avec la hausse de la température. On s'attend donc à ce que les valeurs de résistance mesurées dans les diamants implantés diminuent avec la température (la résistance est inversement proportionnelle à la conductivité). Lors des mesures en température, nous utiliserons donc préférentiellement une paire de contacts par lesquels la mesure de la résistance sera la plus stable et valeur élevée, de l'ordre du M $\Omega$ , afin de ne pas avoir à mesurer de trop faibles courants à haute température. Pour les deux diamants Di2 et Di3, les contacts qui remplissent ces deux critères sont des contacts passant par la diode p-i-p.

Deux montages ont été testés (Tableau II.8). Le premier montage a été réalisé en configuration de cellule ouverte : la platine inférieure est équipée d'un four en WC, du diamant implanté Di2 placé sur son support chauffant, ainsi que d'un thermocouple placé à mi-pente du diamant (voir section B.4.2). On mesure alors le signal de résistance en fonction de la température mesurée par le thermocouple, au fur et à mesure de la chauffe, après application d'une tension allant de 1 V à 10 V.

Le deuxième montage a été réalisé en configuration de cellule fermée : les deux platines sont équipées de fours en WC, le diamant de la platine supérieure est un diamant non implanté, tandis que le diamant de la platine inférieure est un diamant implanté, Di2 ou Di3. Sur chacun

des deux diamants on place un thermocouple. Un joint de Re (diamètre de 500  $\mu\text{m}$ , épaisseur de 250  $\mu\text{m}$ ) est placé entre les deux diamants. La cellule est fermée grâce à sa vis de serrage, sans pression. De la même manière que pour le premier montage, on mesure la résistance entre deux contacts en fonction de la hausse de la température et pour une valeur de courant allant de 1 V à 10 V. De plus, lorsque cela a été possible, le gradient de température existant entre le thermocouple positionné sur la pente et la position du capteur (sous la surface de la chambre à échantillons) a été évalué à basse température par la mesure du point de fusion du soufre pur ( $\text{S}_2$ ,  $T_f = 112,8^\circ\text{C}$ ).

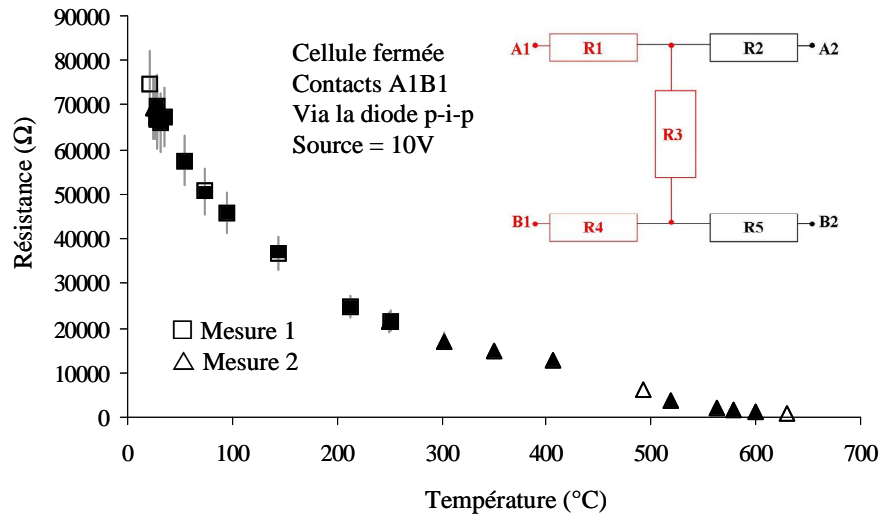
**Tableau II.8 – Résumé des tests en température réalisés en CED Burchard-Zaitsev**

N° test	Date	Diamant	Platine où Di	Configuration de la cellule	Contacts	Source	Tmax	Processus observé
1	24/01/2005	Di2	plat inf	Ouverte	A2B1	1 et 10 V	206°C	
					A1B2	1 et 10 V	206°C	
2	10/02/2005	Di2	plat inf	Ouverte	A2B1	10 V	400°C	
					A1B2	10 V	475°C	
3	11/02/2005	Di2	plat inf	Ouverte	A2B2	10 V	477°C	
					A1B1	10 V	231°C	
4	15/04/2005	Di2	plat inf	fermée, joint sans pression	Re A1B2	10 V	204°C	fusion $\text{S}_2$ $T_f = 116^\circ\text{C}$
5	01/09/2005	Di2	plat inf	fermée, joint sans pression	Re A1B2	10 V	90°C	
6	02/09/2005	Di2	plat inf	fermée, joint sans pression	Re A1B2	10 V	203°C	fusion $\text{S}_2$ $T_f = 119^\circ\text{C}$
7	06/09/2005	Di3	plat inf	fermée, joint sans pression	Re A1B1	2 et 10 V	219°C	fusion $\text{S}_2$ $T_f = 75^\circ\text{C}$
8	07/09/2005	Di3	plat inf	fermée, joint sans pression	Re A1B1	10 V	252°C	

Nous avons voulu vérifier que le fait d’attendre la stabilisation du signal de la résistance une dizaine de minutes pour chacune des mesures n’introduit pas d’incertitudes sur la mesure de la résistance.

Pour cela, nous avons mesuré le signal de tension ( $U$  en V) et d’intensité ( $I$  en A) dans le diamant Di3 grâce au picoampèremètre après application d’une tension de 10 V. Ces deux signaux sont beaucoup plus stables que le signal de résistance dans le temps. Grâce à la relation simple  $U = RI$ , nous pouvons recalculer la résistance théorique du diamant pour chaque  $U, I$  mesurés. Ces données calculées sont ensuite comparées aux mesures directes de la résistance par le picoampèremètre (Figure II.34).

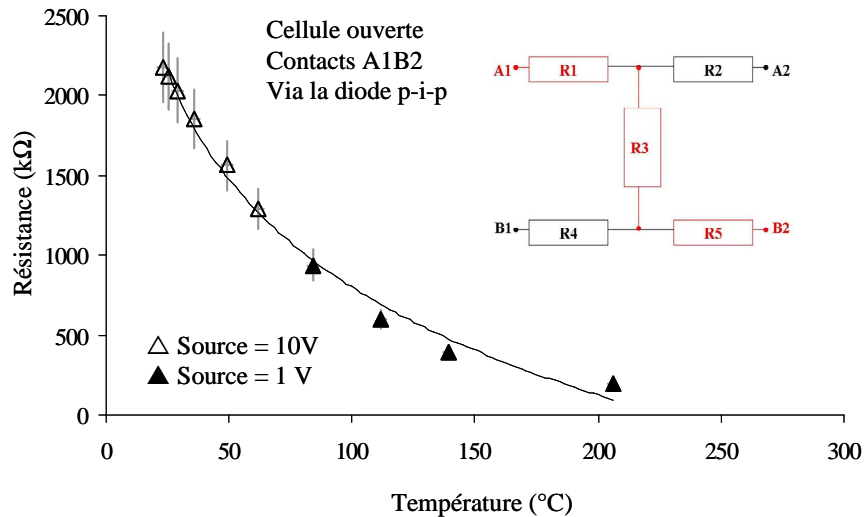




**Figure II.34 – Résistance du diamant Di3 en fonction de la température pour deux séries de mesures, comparaison avec la résistance calculée**  
[symboles noirs = mesures de R, symboles blancs = calcul de R]

Les symboles noirs de la Figure II.34 représentent les mesures directes de la résistance par la picoampèremètre, alors que les symboles blancs représentent le calcul de la résistance. On observe que les mesures de R sont parfaitement identiques aux points théoriques calculés. Cela indique donc que la mesure de la résistance, même si le signal observé demande une stabilisation d'une dizaine de minutes, est une valeur précise.

Nous avons mesuré la résistance en fonction de la température en appliquant un courant électrique dans le diamant par l'intermédiaire du picoampèremètre relié aux aiguilles de WC. Lorsque l'on fait varier la valeur de la source de courant appliquée, de 1 V à 10 V, pendant l'expérience en température, on remarque qu'il n'y a aucun effet sur la résistance mesurée (Figure II.35). Dans la suite de ce travail, nous utiliserons préférentiellement une source de 10 V.

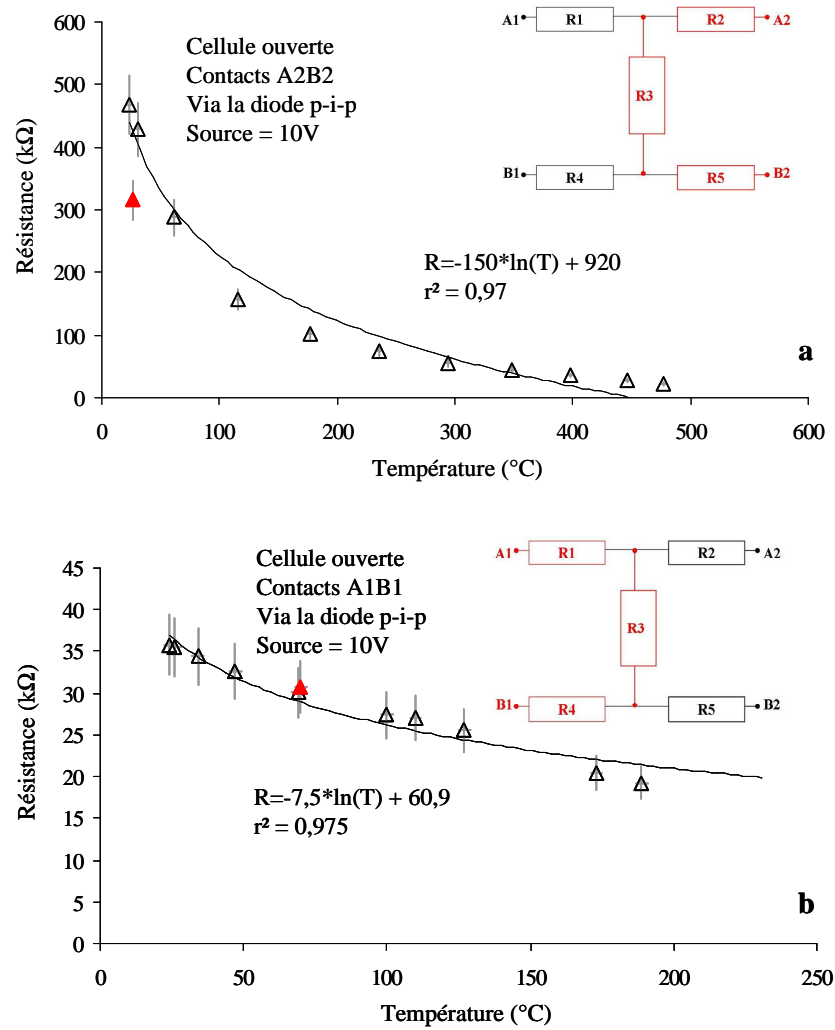


**Figure II.35 – Effet d'un changement de la valeur de la source de courant sur la mesure de la résistance dans le diamant Di2**

La Figure II.36 présente deux courbes de variation de la résistance du diamant Di2 en fonction de la température mesurée par le thermocouple, pour deux paires de contacts différentes passant par la diode p-i-p (A2B2, Figure II.36.a ; A1B1, Figure II.36.b), pour une source de 10 V et en configuration de cellule ouverte.

On observe que le signal de résistance du diamant diminue en fonction de la température suivant une loi logarithmique pour la gamme de T allant de 0 à 600°C. La variation de la résistance dans le cas des contacts A1B1 est de 40 kΩ, alors qu'elle est de 500 kΩ pour les contacts A2B2. Pour une calibration future, il sera donc préférable d'utiliser la paire de contacts A2B2 : la variation du signal est plus importante, donc la précision sur la mesure de R est meilleure.

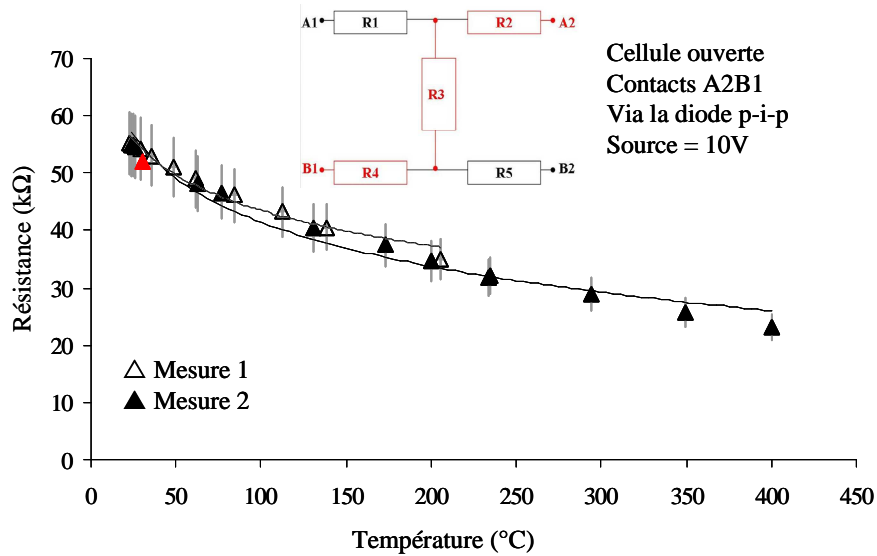
Les points rouges représentent la valeur de la résistance mesurée à température ambiante, après un cycle de chauffe. Dans le cas des contacts A2B2, le point est un peu éloigné de la courbe de résistance, ce qui peut être dû à un phénomène d'hystérésis. Pour les contacts A1B1, on retrouve exactement la valeur initiale de la résistance.



**Figure II.36 – Résistance du diamant Di2 en fonction de la température pour les contacts A2B2 (a) et A1B1 (b)**

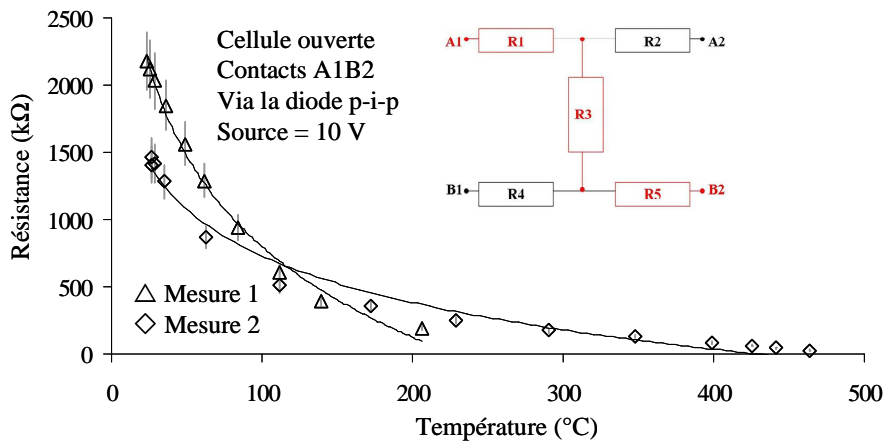
La Figure II.37 présente les courbes de variation de la résistance en fonction de la température variant de 20°C à 500°C, pour le diamant Di2, en configuration de cellule ouverte et pour une paire de contacts passant par la diode p-i-p. Les deux mesures (mesure 1, mesure 2) ont été effectuées à quelques jours d'intervalle, sans changer la configuration de la cellule.

On remarque, comme pour les précédents contacts, que la résistance diminue de manière logarithmique avec la température, pour toutes les séries de mesures. De plus, les courbes entre les deux séries de mesures sont quasiment identiques. La résistance mesurée à température ambiante après le cycle de chauffe est exactement identique à la valeur initiale de la résistance.



**Figure II.37 – Résistance du diamant Di2 en fonction de la température entre deux séries de mesures sans démontage de la cellule**

La Figure II.38 présente les courbes de variation de la résistance en fonction de la température pour deux séries de mesures pour le diamant Di2, en cellule ouverte, et pour une source de 10 V. Entre les deux séries de mesures 1 et 2, la cellule a été démontée puis remontée, le four de l'enclume de diamant implantée a été changé.



**Figure II.38 – Résistance du diamant Di2 en fonction de la température entre deux séries de mesures après démontage de la cellule**

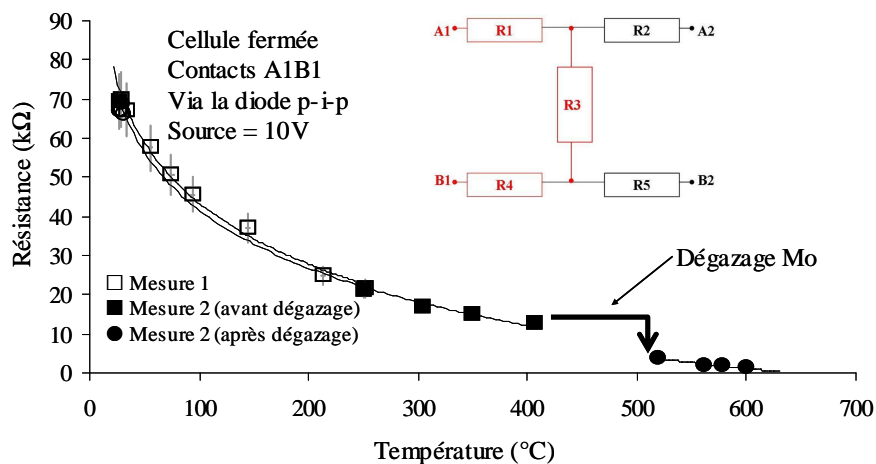
On voit dans ce cas que les courbes de R sont de type logarithmique ; cependant, les courbes R-T sont différentes suivant les deux séries de mesures. Il semblerait que le démontage des enclumes de diamants implantées de la cellule influence de manière significative la valeur de la résistance mesurée par une paire de contacts. Cela peut être expliqué par le fait que les

aiguilles de WC maintenues contre les diamants par les ressorts et qui servent à la fois au maintien des diamants et aux contacts électriques sont très abrasives sur le diamant. Nous avons constaté qu'elles pouvaient endommager la couche de platine des contacts sur celui-ci. Il n'est donc pas étonnant que des démontages successifs de la cellule endommagent les connexions électriques et de ce fait modifient leur résistance au point de modifier la calibration.

Il est donc indispensable de garder parfaitement identique le montage des enclumes de diamants dans la cellule entre deux séries de mesures.

Nous avons réalisé ces mêmes mesures de la résistance en fonction de la température, sur les contacts A1B1 passant par la diode p-i-p du diamant Di3, en cellule fermée et pour une source de 10 V jusqu'à une température de 600°C (Figure II.39).

Les mesures 1 et 2 ont été réalisées sans changer la configuration de la cellule. Les deux séries de mesures de R en fonction de la température sont parfaitement reproductibles jusqu'à 400°C, température maximale de nos expériences.



**Figure II.39 – Résistance du diamant Di3 en fonction de la température pour les contacts A1B1**

Cependant lors de la mesure 2, lorsque la température dépasse 400°C, nous avons observé un dégazage de Mo provenant du four sur lequel est posé le diamant implanté, accompagné d'une baisse significative de la résistance du diamant de 9 kΩ. Ce dégazage de Mo a pu être provoqué par une oxydation du milieu environnant. Ceci a alors provoqué un dépôt de Mo sur le diamant, changeant alors les caractéristiques électriques de celui-ci et gênant la mesure de

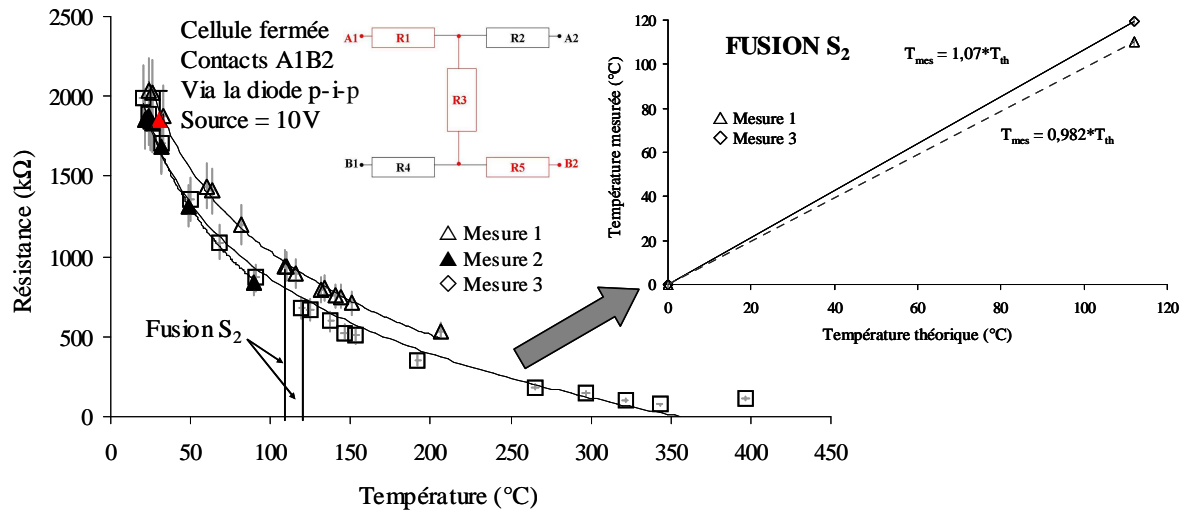
la résistance pour des températures supérieures à 400°C. Ceci montre également que le flux de gaz doit être suffisamment élevé pour protéger les fours et les diamants de l'oxydation à haute température, mais également que les contacts des diamants implantés sont très fragiles : la mesure via des aiguilles de WC maintenues par pression sur ces contacts ne semble pas être une technique optimale.

#### ***B.4.5.3. Calibration de la température dans la chambre à échantillons de la cellule à enclumes de diamants***

Les expériences de calibration de la température ont été réalisées selon le même montage que précédemment (voir Tableau II.8). Afin de calibrer le signal de résistance régnant réellement dans la chambre à échantillons, nous avons réalisé des fusions de  $S_2$  en température ( $T_f = 112,8^\circ\text{C}$  à pression ambiante).

La Figure II.40 présente les courbes de mesure de la résistance du diamant Di2 aux contacts A1B2 passant par la diode p-i-p en fonction de la température, en configuration de cellule fermée et pour une source de 10 V. Trois séries de mesures ont été réalisées. Entre la série de mesures 1 et 2, la cellule a été démontée, les deux lois de R avec la température sont donc légèrement différentes. Entre les séries de mesures 2 et 3, la cellule est restée dans la même configuration, les deux courbes R-T sont parfaitement identiques. Cela montre à nouveau l'importance de garder une configuration de cellule identique entre plusieurs séries de mesures.

Pour les mesures 1 et 3, nous avons mis dans la chambre à échantillons un grain de  $S_2$ , afin d'observer sa fusion et de déterminer la température régnant effectivement dans la chambre à échantillons et lue par le thermocouple.



**Figure II.40 – Résistance du diamant Di2 en fonction de la température pour les contacts A1B2, courbes de calibration du processus de fusion de S<sub>2</sub>**

Nous obtenons alors, pour les deux séries de mesures, une droite donnant la température théorique régnant dans la chambre à échantillons en fonction de la température mesurée par le thermocouple, grâce à l'observation et la détermination de la température de fusion de S<sub>2</sub>. Nous pouvons ainsi directement relier la température corrigée à la résistance du diamant mesurée. Pour une application en routine, il faudrait réaliser une calibration complète avec plusieurs points de fusion à des températures différentes, par exemple avec NaNO<sub>3</sub> ( $T_f = 306,8^\circ\text{C}$ ) ou CsCl ( $T_f = 645^\circ\text{C}$ ). Cela permettrait d'obtenir des droites de calibration de la résistance en fonction de la température, mesurée au plus près de l'échantillon, via le capteur p-i-p.

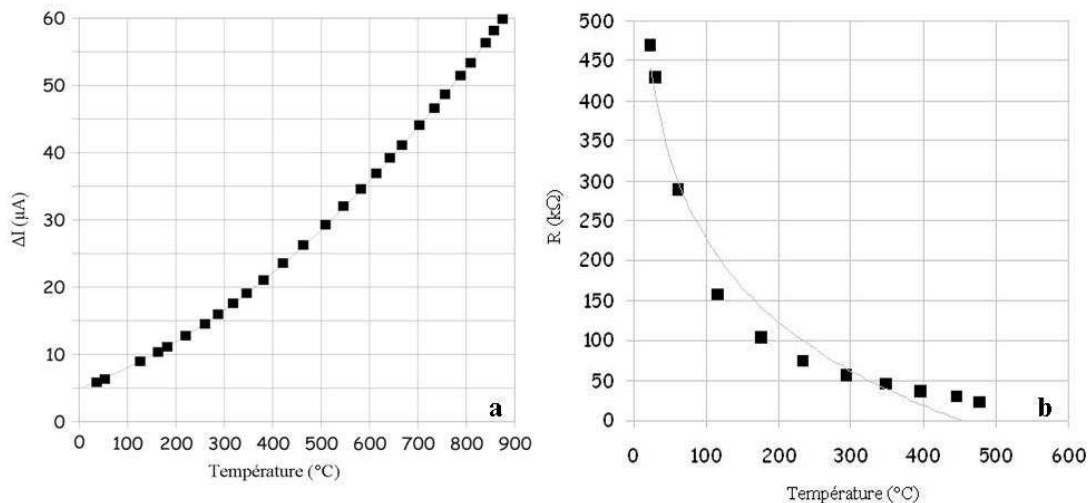
#### ***B.4.5.4. Discussion sur le comportement des capteurs en fonction de la température***

Au cours de ces différents tests, nous avons donc vu que le signal de résistance du diamant induit par l'application d'une tension, mesuré au sein d'une paire de contacts en passant par la diode p-i-p, diminue depuis des valeurs allant du MΩ avec la hausse de la température. Si l'on calibre la variation de cette résistance grâce à des points de fusion connus, on peut donc utiliser les enclumes de diamants implantées comme capteurs de température et mesurer la température au sein même de la chambre échantillons de la CED.

Les premiers tests effectués sur les capteurs de température ont été réalisés par Michael Burchard sur des enclumes de diamants implantées, dans la cellule Burchard-Zaitsev, avec des diamants de type IIA. Ces diamants sont parfaitement purs. Dans cette configuration, les mesures de la réponse du diamant en fonction de la température sont données en intensité et présentées dans la Figure II.41.a. La courbe  $I = f(T)$  est de type exponentiel, avec des lois en  $R = Ae^{B(T)}$ .

Les mesures que nous avons effectuées ont été réalisées sur des enclumes de diamants implantées dans la cellule Burchard-Zaitsev modifiée, avec des diamants de type IA. Ces diamants possèdent environ 0,1 % vol d'impuretés, d'azote principalement. Les mesures sont ici données en résistance, donc l'inverse de l'intensité. Toutes les courbes de variation de la résistance avec la température sont de type logarithmique, avec des lois  $R = A \ln(T) + B$  (Figure II.41.b)

On voit donc que quel que soit le type de diamant implanté, la réponse du capteur en fonction de la température est similaire : la résistance du diamant implanté diminue de manière logarithmique avec la température (ou l'intensité du diamant implanté augmente de manière exponentielle avec la température).



**Figure II.41 – Lois de variation de l'intensité du courant (a) ou de la résistance (b) d'un diamant implanté en fonction de la température**

Les résultats que nous avons obtenus montrent que suivant la paire de contacts que l'on utilise pour réaliser les mesures, la variation du signal de résistance est différente. Il semble que pour chaque diamant, chaque paire de contacts a une réponse spécifique, que l'on passe ou non par la diode p-i-p, et quelle que soit la profondeur de la ligne implantée. Nous avons cependant remarqué durant nos tests, pour les deux diamants Di2 et Di3, que la valeur de la résistance



que l'on mesure sur une ligne implantée (sans passer par la diode p-i-p) n'est pas assez élevée, à froid, pour pouvoir les utiliser en température. Dans certains cas, c'est la reop grande instabilité du signal dans le temps qui est trop forte. Ceci nous empêche donc de réaliser les mesurer par l'intermédiaire de ces constacts et nous a fait choisir les contacts via la diode p-i-p (Figure II.33).

Pour chaque série de mesures, il est donc nécessaire que les contacts soient stables dans le temps. Il faut déterminer quelle paire de contacts sera la plus adaptée et la plus efficace. Pour cela, il faut que la résistance mesurée à température ambiante soit suffisamment élevée, de l'ordre du  $M\Omega$ , pour éviter d'avoir à mesurer de trop faibles résistances à des températures de quelques centaines de degrés.

Nous avons vu que la valeur de résistance mesurée dans le diamant implanté est très sensible à l'environnement de la cellule : une calibration de la température doit être réalisée pour chaque montage expérimental.

Dans ce système de mesure par l'intermédiaire des aiguilles en WC, nous avons observé que le signal de résistance varie de manière sinusoïdale, nécessitant d'attendre pour chaque mesure que le signal se stabilise, ce qui peut prendre une dizaine de minutes. Afin de palier à cette difficulté, il serait nécessaire de relier le picoampèremètre à un système informatique pouvant faire une moyenne de la R mesurée en fonction du temps pour chacune des mesures.

Enfin, la sensibilité du capteur et donc du signal de résistance à la température est très grande. Lors des calibrations, il est donc indispensable de veiller à ce que seul le paramètre de température varie.

#### **B.4.6. Conclusions et perspectives de l'utilisation de ces capteurs**

La mesure de la résistance du diamant par une paire de contacts est facile à calibrer grâce aux transitions de phases des composés connus, comme dans le cas de la cellule Bassett avec des diamants classiques non implantés. Lorsque le signal de résistance est calibré, les enclumes de diamants implantées, très sensibles à la température, sont aujourd'hui le moyen le plus précis pour mesurer la température *in situ* directement au niveau de l'échantillon dans une cellule à enclume de diamants.

Cependant, l'une des difficultés de la mesure de la résistance est le système de mesure lui-même, c'est-à-dire l'utilisation des aiguilles conductrices en WC entre les contacts électriques du diamant et le picoampèremètre. Les différents tests effectués sur les enclumes de diamants impliquent de nombreuses manipulations (changements de fours, montage et démontage successifs de la cellule, des contacts), qui entraînent une détérioration progressive des contacts extérieurs des huit faces. Ceci rend la conductivité électrique des connexions contacts/aiguilles de moins en moins efficace au fur et à mesure des expériences et nécessite de re-calibrer le signal de R. Il serait donc nécessaire de changer ces connexions, afin d'éliminer cette source d'incertitudes au cours d'une expérience, et pour éviter d'avoir à re-calibrer la cellule après chaque expérience. Un montage avec des connexions fixes et définitives serait plus adapté aux mesures de la résistance, comme des connexions avec un fil de Pt directement soudé aux contacts extérieurs par exemple. Ainsi on peut espérer obtenir des courants induits stables dans le circuit implanté.

La structure p-i-p a été créée pour augmenter la sensibilité du diamant implanté à la pression. Pour un capteur de température seul, une simple couche de bore implantée pourrait suffire, ce qui simplifierait la procédure de préparation du capteur. Les mesures de résistance que nous avons réalisées sur les deux diamants Di2 et Di3 en fonction de la température ne nous permettent pas de conclure quant à l'utilisation préférentielle d'une ligne de B implantée ou de la diode p-i-p pour les mesures en fonction de la température. En effet, seuls les contacts extérieurs passant par la diode p-i-p ont été utilisés lors de ces tests, car ce sont les seuls contacts dont la résistance initiale était suffisamment élevée pour pouvoir réaliser des mesures suffisamment précises à haute température avec l'appareillage dont nous disposons. Plus de tests seraient nécessaires pour trancher sur ce point.

L'utilisation de ces diamants implantés en tant que capteurs de pression est rendue délicate, notamment parce que ces capteurs sont très sensibles à la variation de la température. Ainsi Zaitsev *et al.* (2001) ont déterminé qu'une variation de la résistance pour un  $\Delta T$  de  $1^\circ\text{C}$ , est le même que pour un  $\Delta P$  de 1 kbar. Dans le cas de mesures en pression, le capteur est tellement sensible à la température qu'il est difficile de dissocier le signal de variation de la résistance due à la variation de pression de celui lié à la variation de la température.

Il reste encore des tests à réaliser afin de pouvoir utiliser ces enclumes de diamants implantées en tant que capteurs de P et de T, et de pouvoir mesurer *in situ* ces deux paramètres. C'est pourquoi il apparaît en conclusion de ce travail que si l'on souhaite utiliser ces capteurs de

type p-i-p pour la mesure de la pression *in situ* dans une cellule à enclumes de diamants, la calibration doit être réalisée à température constante, celle des expériences que l'on souhaite réaliser. On pourrait également imaginer de créer une diode dont le comportement serait moins sensible à la température et plus sensible à la pression.

**A l'heure actuelle, la technologie d'implantation dans des enclumes de diamants permet la mesure précise de la température dans la chambre à échantillons et ouvre la voie d'une nouvelle méthode de mesure de la pression dans les cellules à enclumes de diamants. C'est un outil prometteur car simple à mettre en œuvre, qui ne nécessite que peu d'encombrement comparé à d'autres méthodes de mesures de la pression (e.g. sondes de pression couplées à une technique de spectroscopie).**

---

## **Chapitre III**

# **Techniques de caractérisation des échantillons expérimentaux**

---

## A. Analyse globale de l'eau dans les verres de départ par titration Karl Fischer (KFT)

La titration Karl Fischer (KFT) est une technique d'analyse globale de l'eau dans des échantillons tels que les verres silicatés, pour des teneurs en eau variables allant de 0,1 %pds (Westrich, 1987) à plus de 5 %pds d'eau (Turek *et al.*, 1976).

La KFT a été utilisée dans ce travail afin de mesurer la teneur en eau dans les verres de départ juste après hydratation. Les analyses ont été réalisées à l'ISTO sur un appareillage de type Coulomètre KF DL37 (Mettler), en collaboration avec Stéphane Poussineau.

### A.1. Principe

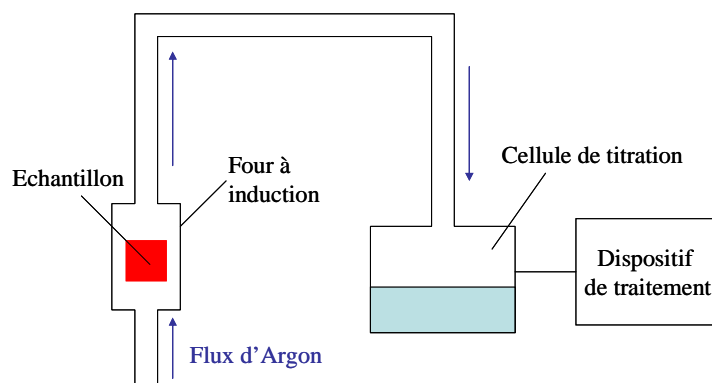
L'échantillon à analyser est chauffé jusqu'à 1300°C ; l'eau extraite est transportée jusqu'à la cellule de titration par l'intermédiaire d'une ligne d'extraction et sous un flux d'Ar. Le dosage de l'eau dans la cellule de titration se fait par coulométrie ; il est basé sur la réaction quantitative de l'eau avec l'iode :  $\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 + \text{SO}_2 \leftrightarrow 2\text{HI} + \text{SO}_3$

La quantité de courant nécessaire à l'oxydation de toute l'eau qui arrive dans la cellule de titration est donc mesurée, et la quantité d'eau dépend alors directement de la masse d'échantillon introduite.

Un schéma du dispositif est présenté dans la Figure III.1.

La KFT est une méthode absolue destructive mais qui a l'avantage de ne pas nécessiter de grosses quantités d'échantillons, classiquement ~ 10 mg de verre pour des teneurs de 6 %pds d'eau. La précision analytique est de l'ordre de 0,1 %pds.

Aucune calibration avant analyse n'est nécessaire. Cependant, afin de vérifier la stabilité de l'appareil, un verre standard de concentration en eau parfaitement connue (pyrophyllite dopée à 5 %pds d'eau) est analysé avant chaque série de mesures.



**Figure III.1 – Schéma du dispositif KFT**

## A.2. Procédure

Une petite masse d'échantillon ( $m < 10$  mg pour une teneur de 6 %pds d'eau) préalablement pesée, est déposée dans un creuset en Pt et grossièrement broyé. Le creuset est placé dans un four à induction, où l'échantillon est chauffé progressivement jusqu'à 1300°C pour en extraire l'eau. Chaque échantillon est préalablement placé en étuve afin de limiter toute contamination due à de l'eau adsorbée sur l'échantillon.

Chaque analyse d'échantillon dure vingt minutes. Au cours d'une première analyse, la ligne d'extraction est nettoyée afin d'éliminer toute trace d'eau qui pourrait être initialement présente dans la ligne. L'analyse réelle de l'échantillon dure ensuite dix minutes.

Pour plus de détails sur l'analyse de l'eau par KFT et sur cette installation, le lecteur pourra se reporter aux travaux de Poussineau (2005).

Lors de l'analyse de nos échantillons, riches en eau ( $\sim 7$  %pds), des fragments vitreux ont parfois été éjectés hors du creuset en Pt lorsque la température atteint 300°C. La masse d'échantillon perdue n'est pas quantifiable, rendant incertaine la masse totale d'échantillon analysée et donc la mesure de la teneur en eau. C'est pourquoi peu de mesures ont été réalisées avec cette technique ; nous avons préféré utiliser la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

## B. Analyse ponctuelle de l'eau par spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier est une méthode qui permet de déterminer de manière quantitative la concentration en eau dans des échantillons qu'ils soient solides, liquides ou gazeux. Elle a été appliquée aux échantillons de type verres silicatés volcaniques et analogues notamment par Stolper (1982) et Newman *et al.* (1986).

Cette méthode d'analyse de l'eau a été utilisée au cours de ce travail afin de caractériser la teneur en eau dans les verres de départ (concentrations initiales) ainsi que dans des verres décomprimés (concentrations finales). Pour ces analyses, les échantillons sont polis sur leurs deux faces.

Dans ce travail, les analyses par FTIR ont été réalisées au LPS, sur un spectromètre infrarouge Nicolet Magna 550 FT-IR équipé d'un microscope Spectra-Tech IR-Plan. Ce spectromètre est composé d'une source Ever-Glo, d'une séparatrice KBr et d'un détecteur MCT-A. Les analyses ont été effectuées pour une gamme spectrale allant de 8000 à 1000  $\text{cm}^{-1}$  et pour un spot d'environ 70x70  $\mu\text{m}^2$ . Certaines analyses ont été effectuées sur le même type d'appareil au laboratoire de physico-chimie des fluides géologiques (Institut de Physique du Globe, Paris), en collaboration avec Cyril Aubaud.

### B.1. Principe

Le principe physique de la spectroscopie infrarouge est basé sur l'émission d'un rayonnement infrarouge par une source, rayonnement qui après séparation puis recombinaison (par un jeu de miroirs et la séparatrice KBr), est émis vers l'échantillon. Ce rayonnement provoque des mouvements de rotation et de vibration des liaisons moléculaires de l'échantillon, dont la fréquence est spécifique de l'espèce excitée. L'intensité de chaque pic d'absorbance est fonction de la teneur de l'espèce dosée dans l'échantillon. On définit l'absorbance A :

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = eK \quad \text{Equation III.1}$$

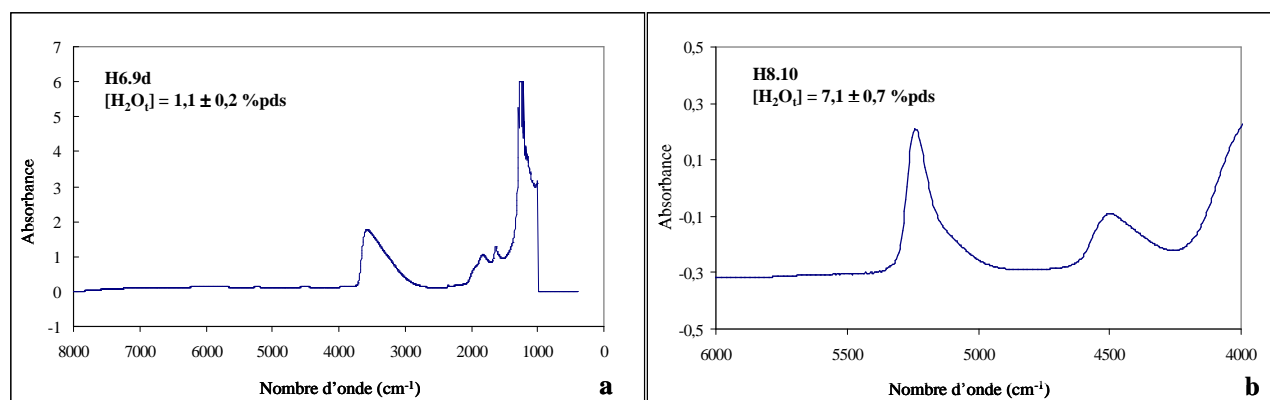
Avec  $I_0$  l'intensité initiale du faisceau,  $I_t$  l'intensité transmise après passage à travers l'échantillon,  $e$  l'épaisseur de l'échantillon,  $K$  le coefficient d'absorptivité.

La loi de Beer-Lambert permet, dans le cas d'échantillons très dilués, de calculer la teneur de l'espèce dans l'échantillon en fonction de différents paramètres : A l'absorbance (la hauteur du pic),  $\epsilon$  le coefficient molaire d'extinction de l'échantillon ( $\text{l.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ),  $\rho$  la masse volumique de l'échantillon ( $\text{g.l}^{-1}$ ), C la concentration en % pds, e l'épaisseur d'échantillon traversée (cm), M la masse molaire de l'espèce dosée ( $\text{g.mol}^{-1}$ ).

$$A = \frac{\epsilon \rho C e}{100M} \Rightarrow C = \frac{AM}{\epsilon \rho e} \times 100 \quad \text{Equation III.2}$$

## B.2. Procédure

Pour analyser la teneur en eau dans un échantillon préalablement poli sur ses deux faces, on utilise la valeur de l'absorbance du pic majoritaire de l'eau totale, situé à  $3550 \text{ cm}^{-1}$  (Figure III.2.a). Cependant, lorsque l'échantillon à analyser est très riche en eau, ce pic d'absorbance est rapidement sursaturé (absorbance supérieure à 1), on ne peut plus utiliser la loi de Beer-Lambert pour le calcul de la teneur en eau, qui n'est valable que pour les échantillons dilués. Dans ce cas là, il est nécessaire d'amincir l'échantillon le plus possible. Dans le cas de nos échantillons, hydratés à 7 %pds, nous ne pouvons pas réduire trop l'épaisseur de l'échantillon, puisque ceux-ci doivent être ensuite utilisés comme échantillons de départ pour les expériences de décompression dans l'ACIT. Nous avons donc déterminé la teneur en eau en intégrant les pics d'absorbance secondaires de l'eau : le pic de l'eau moléculaire, situé à un nombre d'onde de  $5230 \text{ cm}^{-1}$  et le pic des groupements hydroxyles OH à  $4500 \text{ cm}^{-1}$  (Figure III.2.b).



**Figure III.2 – Spectres infrarouge caractéristiques pour les pics d'absorption à (a)  $3550 \text{ cm}^{-1}$ , et à (b)  $4500$  et  $5230 \text{ cm}^{-1}$**



D'après Newman *et al.* (1986) et en utilisant la loi de Beer Lambert, on peut alors calculer la teneur en eau totale du verre double-poli en additionnant les teneurs en eau calculées pour chacun de ces deux pics.

Nous pouvons donc écrire :

$$[\text{H}_2\text{O}]_t = [\text{OH}] + [\text{H}_2\text{O}]_m \quad \text{Equation III.3}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_t = \frac{A_{4520}M}{\rho\epsilon_{4520}e} + \frac{A_{5230}M}{\rho\epsilon_{5230}e} \quad \text{Equation III.4}$$

Pour chacun des pics d'absorbance il existe un coefficient molaire d'extinction, spécifique de la fréquence du pic d'absorbance mais également de la composition chimique de l'échantillon. Différentes études ont été menées pour définir ces coefficients molaires d'extinction en fonction de la composition chimique de l'échantillon. Par exemple, pour les coefficients d'extinction à 4520 et 5230  $\text{cm}^{-1}$ , Dixon *et al.* (1995) ont établi ces coefficients pour une composition basaltique ; Behrens (1995) a établi ces coefficients pour une composition albitique.

Nous avons utilisé ici les coefficients d'extinction molaire de Nowak & Behrens (1997) pour les pics à 4520 et 5230  $\text{cm}^{-1}$ , définis pour des verres de composition haplogranitique.

Soit :  $\epsilon_{4520} = 1,56 \text{ l.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$\epsilon_{5230} = 1,79 \text{ l.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

Pour le coefficient molaire d'extinction à 3550  $\text{cm}^{-1}$ , nous avons utilisé la valeur de Newman *et al.* (1986) pour une composition rhyolitique, voisine d'une composition haplogranitique.

Soit  $\epsilon_{3550} = 75 \text{ l.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

Quelques échantillons ont été analysés après décompression, donc avec une teneur en eau largement inférieure à 7 %pds. Dans ce cas là, nous avons calculé la teneur en eau totale grâce au pic majoritaire à 3550  $\text{cm}^{-1}$ , et par les pics secondaires à 4520  $\text{cm}^{-1}$  et 5320  $\text{cm}^{-1}$ . Les teneurs en eau calculées sont alors toujours concordantes.

La mesure de l'épaisseur de chaque rondelle de verre est effectuée à l'aide d'un comparateur d'épaisseur. La densité dépend de la teneur en eau de l'échantillon. En faisant l'hypothèse que les échantillons sont hydratés aux teneurs voulues, on calcule la densité des verres en fonction de leur teneur en eau suivant Richet *et al.* (2000), elle est de 1942  $\text{g.l}^{-1}$  pour nos échantillons.

La principale source d'incertitude sur la mesure de la teneur en eau dans les rondelles de verre est due à la mesure de l'épaisseur, qui est de l'ordre de  $\pm 0,001$  mm. Pour chaque analyse, l'incertitude résultant de l'écart-type sur les différentes analyses d'une rondelle est supérieure à l'incertitude calculée par la méthode des moindres carrés (de l'ordre de 0,15 %pds). Les résultats des mesures réalisées par FTIR sont présentés dans le chapitre IV.

## C. Analyse ponctuelle de l'eau par la méthode ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis)

Le dosage de l'hydrogène (H) dissous est réalisé par la méthode de détection du recul élastique du proton. Cette méthode faisant appel à l'analyse par faisceaux d'ions est présentée dans Barbour *et al.* (1995). Elle a été mise en œuvre sur la microsonde nucléaire du Laboratoire Pierre Süe. Les analyses ont été réalisées en collaboration avec Caroline Raepsaet.

L'analyse par ERDA permet de déterminer la teneur en hydrogène d'une matrice quelle que soit sa composition à l'échelle microscopique, de façon non destructive et sans calibration préalable à l'aide d'échantillons hydrogénés de référence. On citera comme exemples d'application à des problématiques géologiques les travaux de Mosbah *et al.* (1990), Sweeney *et al.* (1997a, 1997b), Bureau *et al.* (2003).

Cette technique est associée aux méthodes RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) et PIXE (Particle Induced X-Ray Emission).

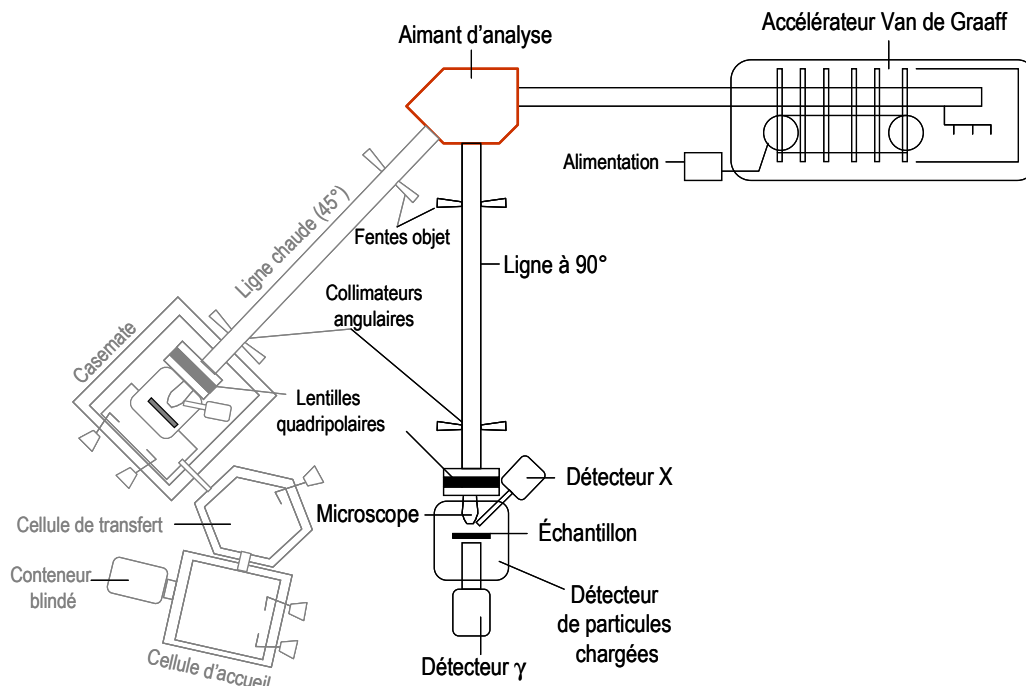
### C.1. Dispositif expérimental : la microsonde nucléaire

Les analyses ERDA ont été effectuées à la microsonde nucléaire du Laboratoire Pierre Süe (Khodja *et al.*, 2001 ; Berger & Revel, 2005), présentée dans la Figure III.3. Elle est constituée d'un accélérateur de type Van de Graaff de tension maximale de 3,75 MV. La source d'ions permet d'obtenir un faisceau d'ions allant de  $^1\text{H}^+$  à  $^4\text{He}^+$  et avec une énergie maximale de 3,6 MeV.

Deux lignes expérimentales (une à 45° et une à 90°) permettent de réaliser les expériences et de focaliser le faisceau issu de l'accélérateur sur l'échantillon cible. La ligne de microfaisceau à 45° est dédiée à l'analyse d'échantillons radioactifs.

Un aimant séparateur permet d'envoyer les particules vers la ligne sélectionnée. Plusieurs dispositifs sont ensuite intégrés dans chacune des lignes expérimentales afin de contrôler la trajectoire des particules (lentilles quadripolaires) et de contrôler la taille du faisceau (système

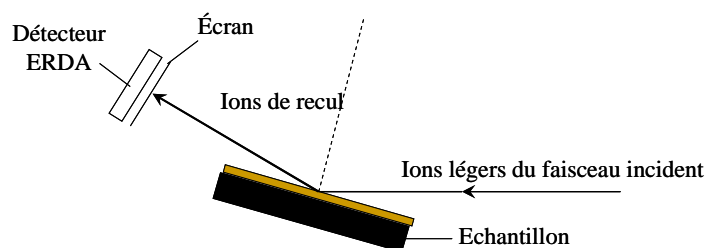
de focalisation : fentes, collimateurs). Le vide dans les lignes de faisceau est de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$  Pa.



**Figure III.3 – Schéma simplifié de la microsonde nucléaire du LPS**  
{tiré de Berger & Revel, 2005}

### C.1.1. Principe général de l'ERDA

La méthode ERDA consiste à bombarder un échantillon cible avec un faisceau d'ions  $^4\text{He}^+$  et de détecter les protons de recul élastique émis après interaction avec l'échantillon, avec un angle de recul spécifique (Figure III.4).



**Figure III.4 – Schéma de principe de l'analyse ERDA**

La géométrie de détection du proton impose que l'analyse se fasse en mode rasant (tilt de  $75^\circ$ ), ce qui implique d'opérer une rotation du porte-échantillon par rapport à la direction du faisceau incident (Figure III.4). Un écran d'aluminium est placé devant le détecteur pour arrêter les ions diffusés de masse plus lourde que les protons de recul que l'on souhaite

détecter. La profondeur analysée est dépendante de l'énergie incidente, et est de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  pour un faisceau de 3 MeV.

### C.1.2. Principes de la RBS et du PIXE

La spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford (RBS) est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la composition chimique d'un échantillon et d'établir des profils de concentrations d'éléments. Elle consiste à envoyer des ions légers (protons,  $^4\text{He}^+$ ) accélérés à des énergies de l'ordre de 3 MeV sur un échantillon puis à analyser, dans une direction spécifique, les particules rétrodiffusées (Figure III.5). L'énergie des ions diffusés est caractéristique de la masse du noyau cible, corrigé d'un facteur K. On peut ainsi déterminer la composition chimique de l'échantillon bombardé.

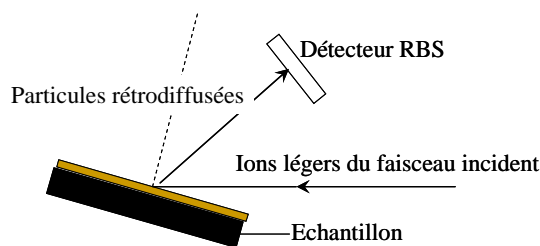


Figure III.5 – Schéma de principe de l'analyse par RBS

Le PIXE est une technique d'analyse par émission X qui permet de déterminer la composition chimique en éléments majeurs et mineurs d'un échantillon solide. Lorsque le faisceau incident bombarde l'échantillon, il y a excitation des couches électroniques supérieures et création d'une lacune. Pour retrouver un état stable électroniquement (état correspondant à une énergie la plus faible possible), un électron d'un niveau supérieur descend pour combler la lacune créée en émettant un rayon X dont l'énergie est caractéristique de l'atome concerné (Figure III.6).

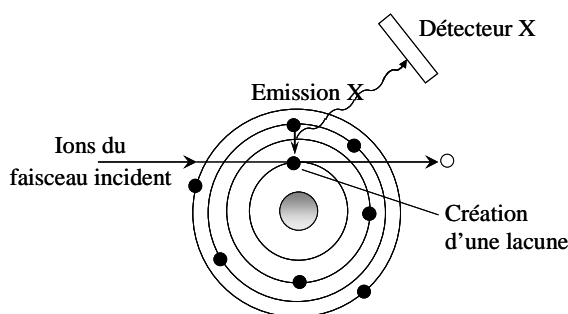


Figure III.6 – Schéma de principe de l'analyse par PIXE

## C.2. Procédure

### C.2.1. Préparation des échantillons

Pour les analyses ERDA, les échantillons vésiculés sont inclus dans une pastille de résine et polis sur une face. A cause de l'hydratation de surface des échantillons, à l'air, il est important de polir à l'éthanol la face à analyser plutôt qu'à l'eau. Lorsque l'échantillon est parfaitement poli, il est étuvé à 50°C puis placé dans un dessiccateur à l'abri de l'humidité. Avant l'analyse, l'échantillon est étuvé à nouveau, métallisé à l'or sur les dix premiers nanomètres de la face polie afin de permettre une bonne conduction des charges lors de l'analyse ERDA.

### C.2.2. Procédure expérimentale

Pour cette étude, le faisceau incident a une énergie de 3 MeV, une taille de l'ordre de  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ , et une intensité de 400 pA. Un écran de 150  $\mu\text{m}$  de mylar est placé devant le détecteur X. Un écran de 14  $\mu\text{m}$  d'Al est placé devant le détecteur ERDA.

Afin d'éviter la diffusion des ions  $\text{H}^+$  sous le faisceau incident, chaque analyse est réalisée par balayage du micro-faisceau sur une grande surface avec une fréquence élevée (1000 à 2000 Hz). Ainsi, l'échantillon n'est pas modifié au cours des analyses même si elles durent plusieurs heures, il n'y a pas de migration d'hydrogène sous le faisceau.

Selon la zone d'intérêt, on peut faire varier la taille des cartographies de la dizaine de microns à quelques centaines de microns. Du fait du tilt, la zone de balayage selon l'axe horizontal est multipliée par 4 environ par rapport à l'axe vertical. Typiquement les cartographies réalisées au cours de cette étude sont de dimension 100  $\mu\text{m}$  x 400  $\mu\text{m}$  en mode tilté.

La limite de détection a été mesurée à 10 ppm H sur des minéraux nominalelement anhydres (Raepsaet *et al.*, 2008). Les incertitudes relatives varient selon les échantillons de 5 à 15 %.

Chaque analyse en mode normal dure typiquement 900 s. Les analyses en mode tilté ont une durée allant de 900 à 3200 s suivant la statistique de comptage obtenue en ERDA sur l'échantillon analysé (teneur globale en eau).

### C.2.3. Mode opératoire

Pour chaque analyse, un spectre X et un spectre RBS sont acquis simultanément grâce à deux détecteurs séparés (Figure III.7). Les spectres X et RBS permettent de vérifier l'homogénéité en composition de la zone analysée. Ils permettent également de déterminer la charge totale de particules incidentes envoyées sur l'échantillon lors de l'analyse en mode tilté (en mode ERDA), donnée indispensable à la détermination des teneurs en  $H^+$ .

En effet, lorsque l'échantillon est analysé en mode « normal » (faisceau incident perpendiculaire à la cible), la charge électrique totale déposée sur la cible est déterminée directement. Par contre, lorsque l'échantillon est tilté (en mode ERDA), la mesure directe de cette charge n'est plus possible. Elle est alors déduite du spectre RBS, si l'on connaît la composition chimique de la zone analysée, car l'intensité totale du spectre RBS est proportionnelle au nombre de particules incidentes. Connaissant le nombre de particules incidentes envoyées sur l'échantillon au cours de l'analyse en mode rasant, on peut alors déduire la teneur en ions  $H^+$  de l'échantillon grâce au spectre ERDA.

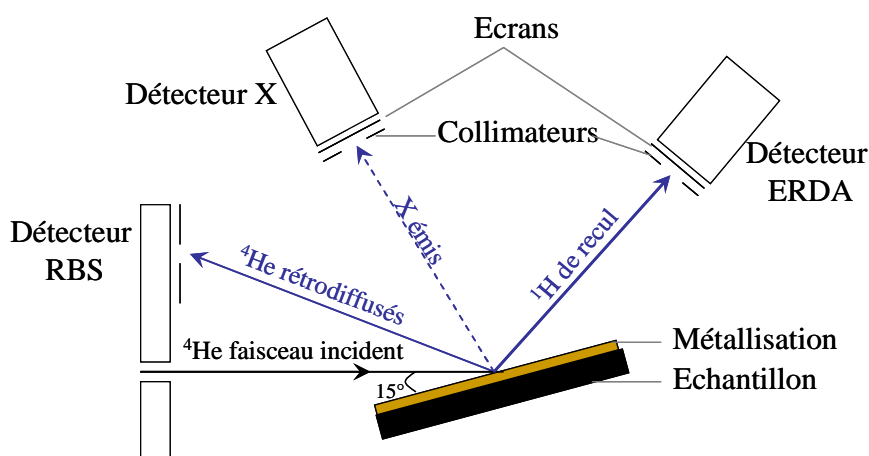


Figure III.7 – Schéma du principe de l'analyse ERDA

Une série de mesures ERDA commence par l'analyse d'échantillons standards connus :  $SiO_2$ ,  $CaCO_3$ , Zr, SnBi,  $FeS_2$ , kapton. La première analyse se fait en mode normal, puis en mode tilté, afin de déterminer les angles solides d'analyse, c'est-à-dire les angles solides entre la surface analysée sur l'échantillon et la surface efficace de détection des différents détecteurs (détecteur annulaire pour la RBS, et détecteur ERDA).

Les spectres RBS et ERDA sont ensuite analysés à l'aide de deux logiciels.

Le logiciel RISMIN (Daudin *et al.*, 2003) permet de traiter les cartographies d'analyses et d'extraire les zones d'intérêt : les spectres RBS et ERDA correspondant au cumul des pixels de cette zone sont extraits.

Le logiciel SIMNRA permet de quantifier les spectres RBS et ERDA (Mayer, 1999). Ce logiciel simule le spectre expérimental à partir de la base de données de sections efficaces pour chaque élément présent dans la matrice, et pour une configuration expérimentale donnée. Le fit du spectre RBS dépend de la composition chimique en éléments majeurs de la matrice de l'échantillon, de l'épaisseur de la couche d'or et du nombre de particules incidentes sur l'échantillon.

Le spectre ERDA correspond à un profil en profondeur sur le premier micron de l'échantillon, il est donc possible d'isoler une éventuelle pollution de surface (eau adsorbée en surface de l'échantillon par exemple). C'est le cas notamment pour les échantillons très peu concentrés en eau. On utilise alors le cœur du spectre uniquement pour doser la teneur en eau de l'échantillon.

#### C.2.4. Analyse des spectres

Chaque analyse consiste en une cartographie RBS et ERDA de la zone analysée, auxquelles sont associées les spectres RBS et ERDA. Pour chaque analyse, on extrait des cartographies les zones où la statistique de comptage est la plus grande (maximum des particules d'H détectées) pour les analyses en majeurs et les analyses en  $H^+$ . On vérifie la concordance entre les différents types de détection, c'est-à-dire que la zone enrichie en H sélectionnée correspond bien à la matrice silicatée de l'échantillon (haplogranite dans notre cas).

En effet, nous avons observé que dans certains cas les cartographies RBS et ERDA ne sont pas corrélées. Ce qui signifie que l'hydrogène détecté n'est pas dissous dans le verre mais correspond à une pollution de la surface de l'échantillon. Ce dernier ayant été enrobé dans une résine de type époxy lors de la préparation, il est probable que des fragments de cette résine, très riche en hydrogène, soient restés coincés dans les bulles ouvertes à la surface de l'échantillon. Cependant, dans la majorité des cas, la zone enrichie en hydrogène correspond à la zone de matière silicatée (Figure III.8). Grâce au logiciel SIMNRA, on simule alors les



deux spectres RBS et ERDA et on en déduit la teneur en  $H^+$  de la zone de l'échantillon analysée.

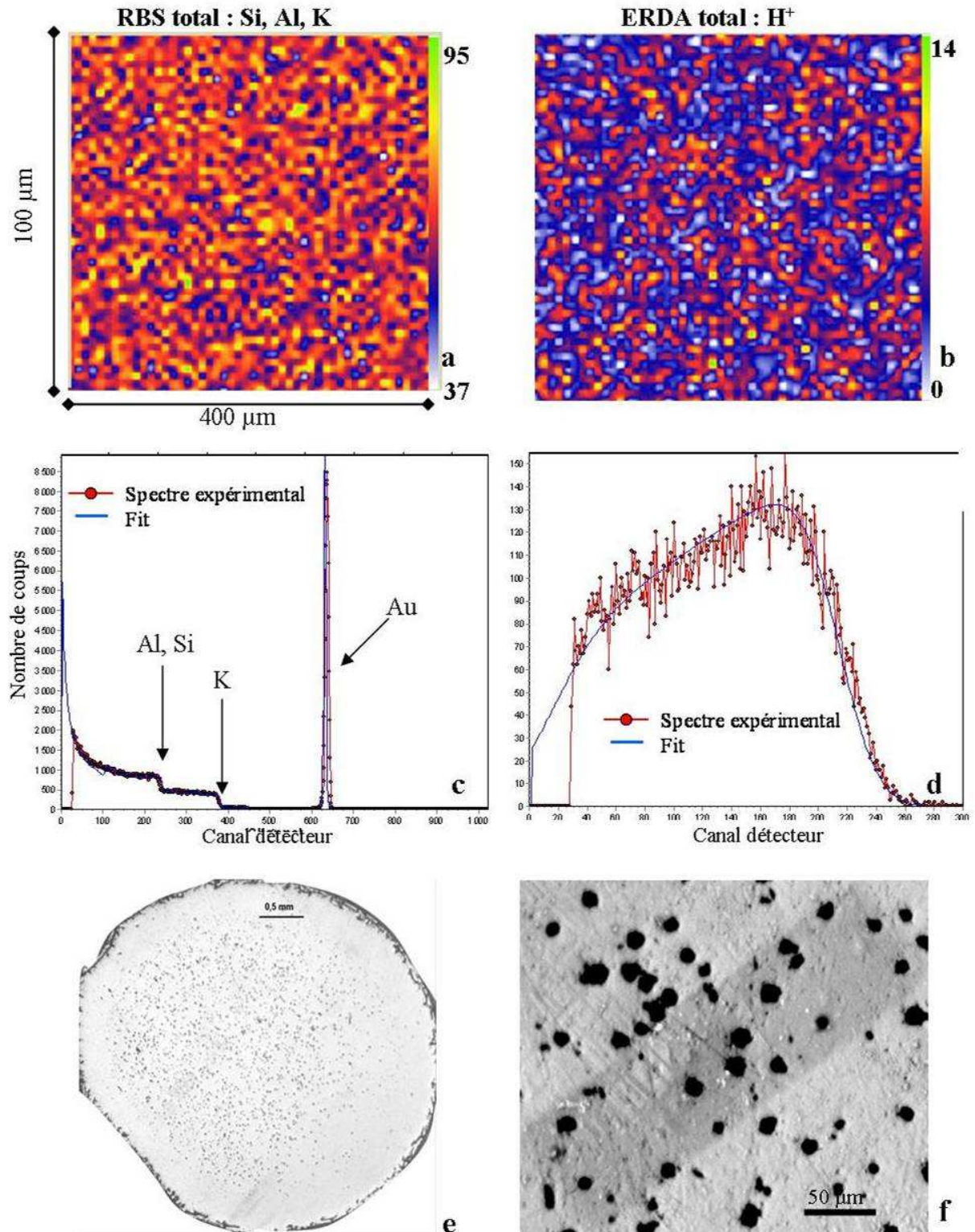


Figure III.8 – Cartographies RBS et ERDA de la zone analysée au cœur de l'échantillon de l'exp45 (a,b) ; spectres RBS et ERDA (c,d) et photographies par microscopie optique en lumière réfléchie de l'impact de l'analyse (e,f)

## **D. Caractérisation des échantillons expérimentaux par analyse de films et d'images**

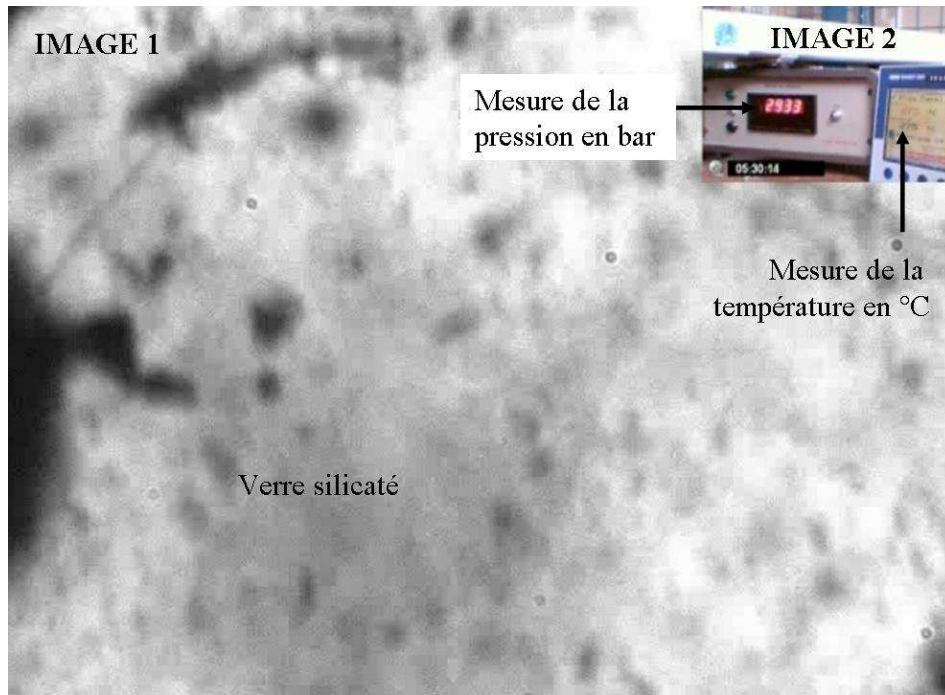
### **D.1. Traitement des films**

#### **D.1.1. Films réalisés dans la cellule à enclumes de diamants**

Pour chacune des expériences réalisées en cellules à enclumes de diamants un enregistrement vidéo de la chambre à échantillons en pression et en température est réalisé. Simultanément, le paramètre temps est enregistré et intégré dans le film de l'expérience. Le film réalisé a une résolution de 5 images par secondes, on peut donc extraire du film une image toutes les 0,2 s et mesurer les paramètres texturaux de l'échantillon en fonction du temps pendant la décompression.

#### **D.1.2. Films réalisés dans l'autoclave transparent**

L'acquisition des données se fait par un système de deux caméras. Une première caméra, fixée à l'objectif, enregistre le déroulement de l'expérience dans la chambre à échantillons de l'ACIT (Image 1, Figure III.9). La deuxième caméra, séparément, permet de filmer les paramètres P-T de l'expérience (Image 2, Figure III.9). Dès que le film de l'expérience commence, l'heure exacte de début de film est notée afin de pouvoir recalibrer le film de l'expérience et le film P-T. La résolution du film est de 24 images par seconde. Le logiciel de montage vidéo Adobe Premiere Pro® permet ensuite de coupler les deux films afin d'avoir, pour chaque image extraite du film de l'expérience, les paramètres de pression et de température (Figure III.9).



**Figure III.9 – Image extraite d’un film d’une expérience avec la mesure de P et T en temps réel :** Image 1 = image extraite du film de l’expérience, Image 2 = image extraite du film enregistrant, séparément, les conditions P-T de l’expérience

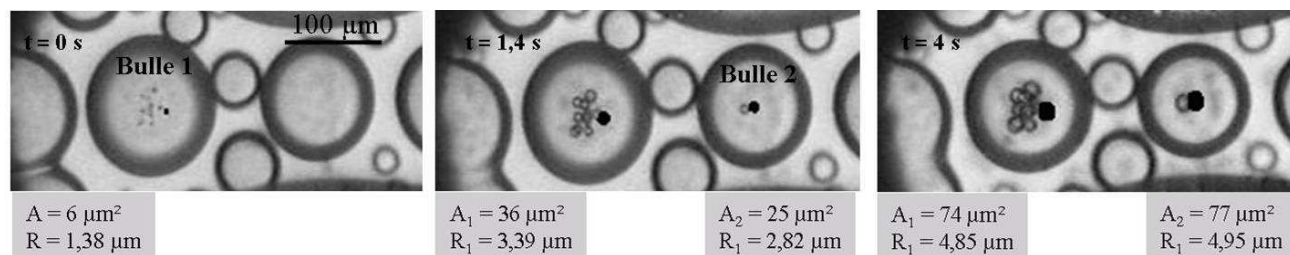
## D.2. Paramètres texturaux des échantillons vésiculés

### D.2.1. Taille des bulles

#### D.2.1.1. Echantillons trempés en cellule à enclumes de diamants

Chacune des images acquises en P et T est traitée indépendamment avec le logiciel de traitement d’images ImageJ. Les rayons des bulles sont déterminés en fonction du temps. Pour cela, l’aire de la bulle choisie est mesurée en pixels et traduit en  $\mu\text{m}^2$  (Figure III.10). En faisant l’hypothèse que chacune des bulles est une sphère coupée dans le plan de l’image, on peut calculer un rayon équivalent suivant l’équation suivante :

$$R_{eq} = \sqrt{\frac{\text{Aire}}{\pi}} \quad \text{Equation III.5}$$



**Figure III.10 – Aires et rayons équivalents des bulles d’eau en fonction du temps.** Pour chaque image extraite du film de l’expérience, on mesure l’aire (A) des bulles choisies, que l’on convertit en rayon (R)

L’incertitude sur le calcul du rayon pour chaque bulle est estimée à 10%. Pour certaines expériences où la mise au point n’est pas exactement dans le plan de l’image, où si la résolution de l’image est moins bonne, l’incertitude sur le calcul du rayon des bulles peut être de 20% (certaines expériences sur les verres TNPG notamment).

#### ***D.2.1.2. Echantillons trempés en autoclave transparent***

Le système optique de l’ACIT ne permet pas de visualiser les bulles individuellement, on observe juste un assombrissement de la chambre à échantillons au fur et à mesure de la nucléation et de la croissance des bulles pendant la décompression. Cependant nous avons pu mesurer le rayon final des bulles, après la décompression et après la trempe, en mesurant les aires des bulles sur une image prise par microscopie optique de l’échantillon trempé. De la même manière que pour la mesure des expériences en cellules à enclumes de diamants, nous mesurons les aires des bulles sur une surface 2D, que nous transformons ensuite en rayons. Pour les échantillons très vésiculés, la forme des bulles est très déformée : nous avons mesuré trois fois le rayon de toutes les bulles d’une surface donnée de l’échantillon et estimé une incertitude de l’ordre de 15% à 20% lors du calcul du rayon (voir Figure III.12.c).

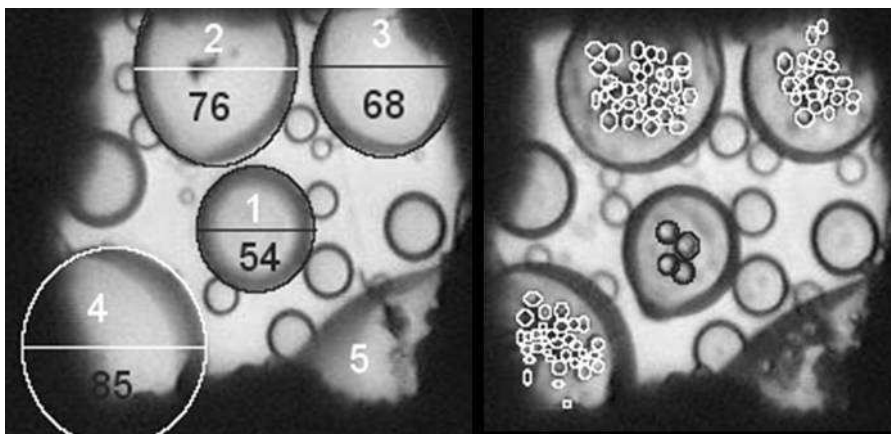
#### **D.2.2. Densité numérique de bulles**

Afin d’étudier la nucléation, nous avons mesuré le paramètre de densité numérique de bulles, notée  $d_{nb}$ , soit le nombre de bulles par unité de volume de liquide silicaté. Pour les échantillons des expériences en cellules à enclumes de diamants, comme en autoclave transparent, ce paramètre est déterminé grâce à la mesure du nombre de bulles sur une section en 2D de l’échantillon trempé. Les données de  $d_{nb}$  mesurées en 2D sont ensuite converties en 3D.

### ***D.2.2.1. Echantillons trempés en cellule à enclumes de diamants***

Pour les échantillons des expériences en cellules à enclumes de diamants, nous avons mesuré le nombre de bulles par globule de liquide silicaté. L'erreur relative sur le décompte des bulles dans les globules dépend du nombre total de bulles. Plus il y a de bulles dans un globule, plus l'erreur sur le nombre de bulles est élevée : après trois mesures sur un même échantillon, elle est estimée à 15%. De la même manière, nous avons estimé l'erreur sur la mesure de la taille du globule de melt à 5%. Nous considérons alors uniquement la couronne de globule de liquide silicaté où il y a eu nucléation. On divise alors le nombre de bulles mesuré par cette couronne vésiculée pour obtenir la dnb en 2D.

Après expérience, certains joints de Re contenant les globules de liquide silicaté trempés ont été récupérés et permettent de vérifier que les globules sont parfaitement sphériques. Si l'on fait l'hypothèse qu'il n'y a pas de bulles non visibles, on peut alors considérer que les données de dnb en 3D sont équivalentes aux valeurs de dnb mesurées en 2D.



**Figure III.11 – Calcul de la densité numérique de bulles et du rayon des globules pour les expériences en cellules à enclumes de diamants réalisées avec HPG8**

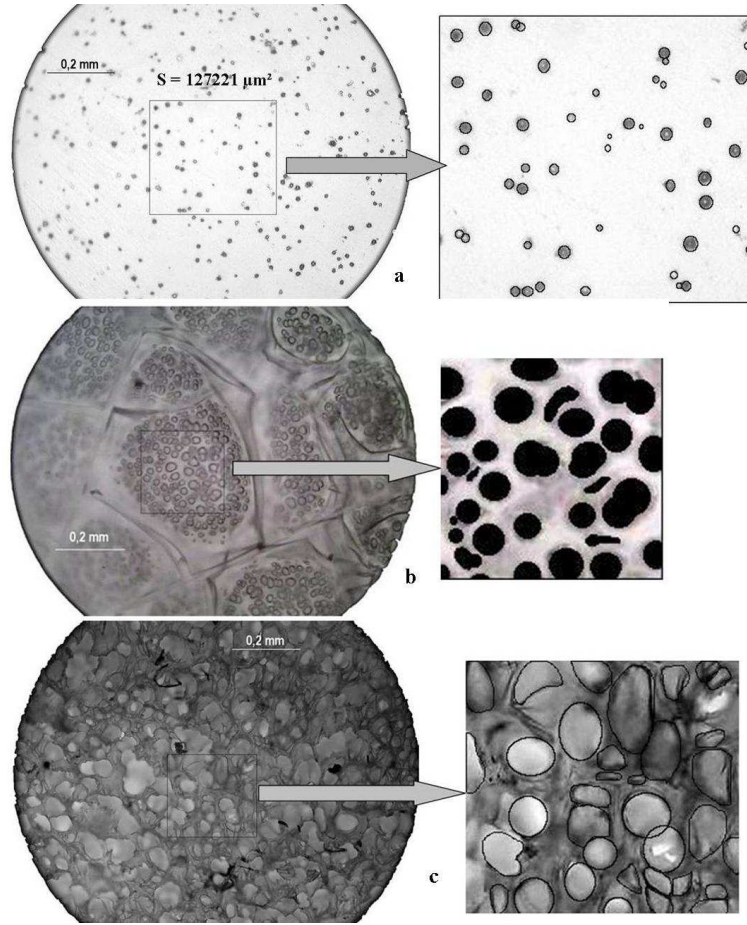
[chiffres en blanc = numéro du globule de liquide silicaté ; chiffres en noirs = rayons du globule]

### ***D.2.2.2. Echantillons trempés en autoclave transparent***

La densité numérique de bulles a été calculée en comptant le nombre de bulles sur une surface donnée de l'échantillon vésiculé, après la trempe, grâce à une image obtenue par microscopie optique. Le logiciel ImageJ permet de calculer la surface considérée, ainsi que les aires des bulles comptées. La dnb correspond au nombre de bulles divisé par la surface totale analysée.



Lorsque les échantillons sont peu ou moyennement vésiculés, les bulles sont peu déformées, l'approximation d'une bulle sphérique est donc valide (Figure III.12.a, b).



**Figure III.12 – Calcul de la densité numérique de bulles et de la surface analysée pour les expériences de décompression réalisées en ACIT pour des échantillons peu vésiculés (a, exp45), moyennement vésiculés (b, exp26) et très vésiculés (c, exp53)**

Cependant pour les échantillons très vésiculés, les bulles sont partiellement ou complètement connectées, et très déformées. Donc l'approximation d'une bulle sphérique est moins valide, rendant la détermination de la dnb moins précise (avec une incertitude allant jusqu'à 20%). Cependant c'est le seul moyen dont nous disposons pour mesurer la dnb pour ces échantillons.

Nous avons converti nos dnb mesurées en 2D en 3D, en utilisant la distribution de taille de bulle réalisée à partir des photographies par microscopie optique des échantillons trempés et en utilisant la formulation de Gardner *et al.* (1999) :

$$N_B = \frac{\phi_M}{\sum \left[ \left( \frac{n_i}{N_T} \right) \cdot V_i \right]} \quad \text{Equation III.6}$$

Avec  $N_B$  la densité numérique de bulles en 3D,  $\phi_M$  la fraction volumique de bulles,  $n_i$  et  $V_i$  le nombre et le volume de la bulle de diamètre  $i$  respectivement, et  $N_T$  le nombre total de bulles. Nous supposons, bien que les bulles de nos échantillons soient déformées notamment lorsque la coalescence est très développée, que la fraction surfacique de bulles que nous avons déterminé en 2D (vésicularité) est égale à la fraction volumique de bulles.

---

## **Chapitre IV**

# **Etude in situ du dégazage d'un magma rhyolitique en décompression et à température décroissante**

---



## A. Présentation des expériences de décompression en cellule à enclumes de diamants

### A.1. Les matériaux de départ

Ce travail prend la suite de la première étude expérimentale *in situ* de nucléation/croissance/coalescence de bulles d'eau dans un liquide silicaté hydraté en décompression, réalisée par Martel & Bureau (2001) dans une cellule à enclumes de diamants. Pour cette étude, le matériel de départ était un haplogranite synthétique HPG8. Dans le présent travail, nous avons voulu tester l'effet d'une composition chimique de départ différente de cette première étude. Cette composition a été choisie car sa température de liquidus est inférieure à 900°C. Notre choix s'est porté sur le verre TNPG5, mélange 50:50 de l'haplogranite HPG8 (Si+Al+Na+K) et d'une haplotalite (Si+Al+Na+Ca). Les compositions chimiques de ces deux haplogranites synthétiques sont données dans le Tableau IV.1.

**Tableau IV.1 – Composition chimique des verres de départ comparée à une rhyolite naturelle de la Montagne Pelée**

Type d'échantillon	SiO <sub>2</sub> (%pds)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%pds)	FeO (%pds)	MgO (%pds)	CaO (%pds)	Na <sub>2</sub> O (%pds)	K <sub>2</sub> O (%pds)	TiO <sub>2</sub> (%pds)	Total (%pds)
HPG8	78,6	12,5	0,0	0,0	0,0	4,6	4,2	0,0	99,9
TNPG5	78,8	13	0,0	0,0	1,3	5,0	1,9	0,0	100,0
Rhyolite naturelle <sup>1</sup>	76,7	12,6	2,2	0,3	2,2	3,7	1,9	0,2	99,8

<sup>1</sup>Martel *et al.*, 1998

### A.2. Protocole des décompressions

#### A.2.1. Montage expérimental

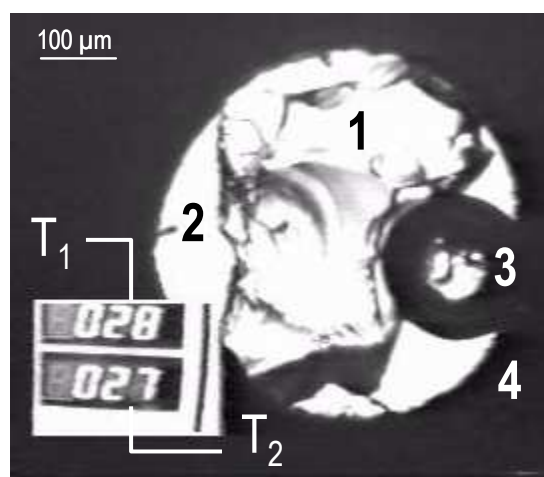
Pendant les décompressions, une caméra analogique fixée à un objectif permet de visualiser la chambre à échantillons. Chaque expérience est filmée et enregistrée. La température est enregistrée grâce à un incrustateur d'écran. Chaque film est ensuite converti en séquence numérique puis en séquence d'images (5 images par seconde) pour l'étude de la nucléation, de la croissance et de la coalescence des bulles. Deux objectifs optiques sont utilisés pendant les décompressions. Un objectif x 10, au départ de l'expérience, permet de voir la chambre à échantillons complète (Figure IV.1). Un objectif x 20, pendant la

décompression, permet de se focaliser sur un globule de liquide silicaté en particulier, et d'avoir une meilleure résolution permettant le suivi de la nucléation et de la croissance d'eau dans ces globules (rayons des bulles allant du  $\mu\text{m}$  à la dizaine de  $\mu\text{m}$ , voir Figure IV.4).

### A.2.2. Protocole expérimental

Pour les expériences, la cellule est chargée avec le verre hydraté (HPG8 ou TNPG5), de l'eau en excès, et une bulle d'air qui permettra via la détermination de la densité de la phase gazeuse de calculer la pression pour chaque température de l'expérience (Figure IV.1, voir section II.B.2.3).

Dans les figures qui suivent, les températures données par chaque thermocouple sont situées en bas à gauche de chaque image.

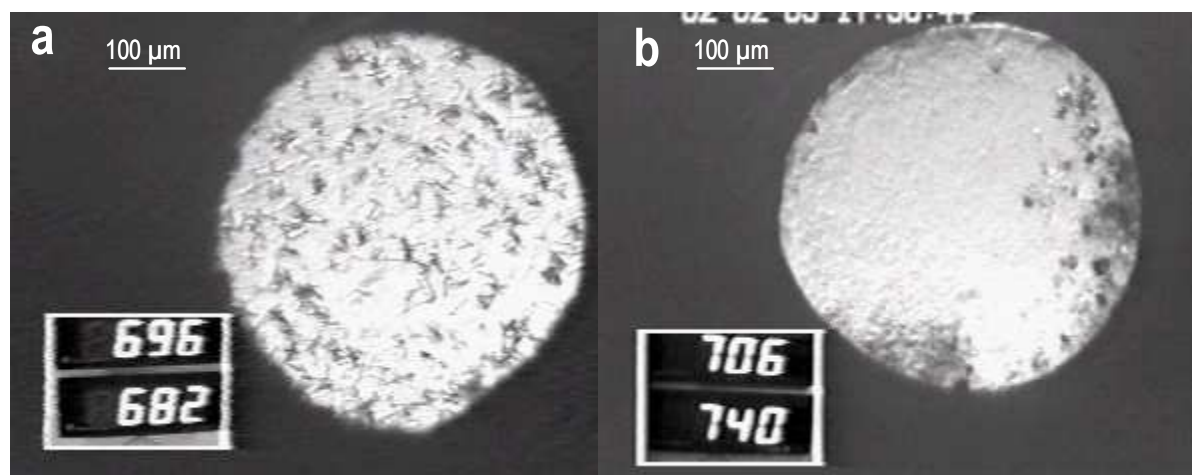


**Figure IV.1 – Configuration initiale d'une expérience de décompression en CED :** [1] morceau de verre TNPG5 ; [2] eau pure ; [3] bulle d'air ; [4] joint de Re ; [T<sub>1</sub>] température donnée par le thermocouple supérieur ; [T<sub>2</sub>] température donnée par le thermocouple inférieur

Pendant l'augmentation de température, les morceaux de verre silicaté vont passer d'un état solide à un état liquide lorsque la température de transition vitreuse sera atteinte : le verre commence à s'hydrater. La température à laquelle le verre commence à fondre dépend des paramètres thermodynamiques de chaque expérience (teneur en eau, température, pression). Pendant cette phase, il peut y avoir formation de germes cristallins (baguettes de plagioclases pour TNPG5 par exemple).

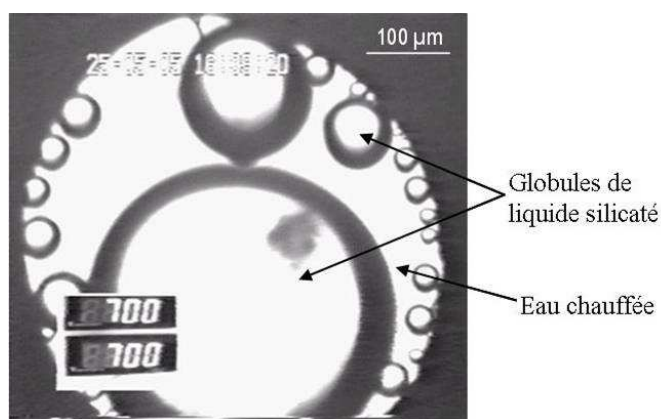
Comme nous étudions ici la nucléation homogène des bulles d'eau dans le silicate liquide, les germes cristallins sont fondus totalement en augmentant la température jusqu'à atteindre leur dissolution totale. Dans certains cas, la miscibilité totale entre le silicate liquide et le fluide

aqueux a été atteinte, on observe alors un fluide unique dit supercritique dans la chambre à échantillons (Figure IV.2, *e.g.* Shen & Keppler, 1997 ; Bureau & Keppler, 1999).



**Figure IV.2 – Chambre à échantillon pendant la montée en température et en pression :** [a] formation de cristaux en baguettes ; [b] fluide unique en équilibre avec quelques cristaux qui ne sont pas encore tous fondus (miscibilité entre le silicate hydraté et le fluide aqueux)

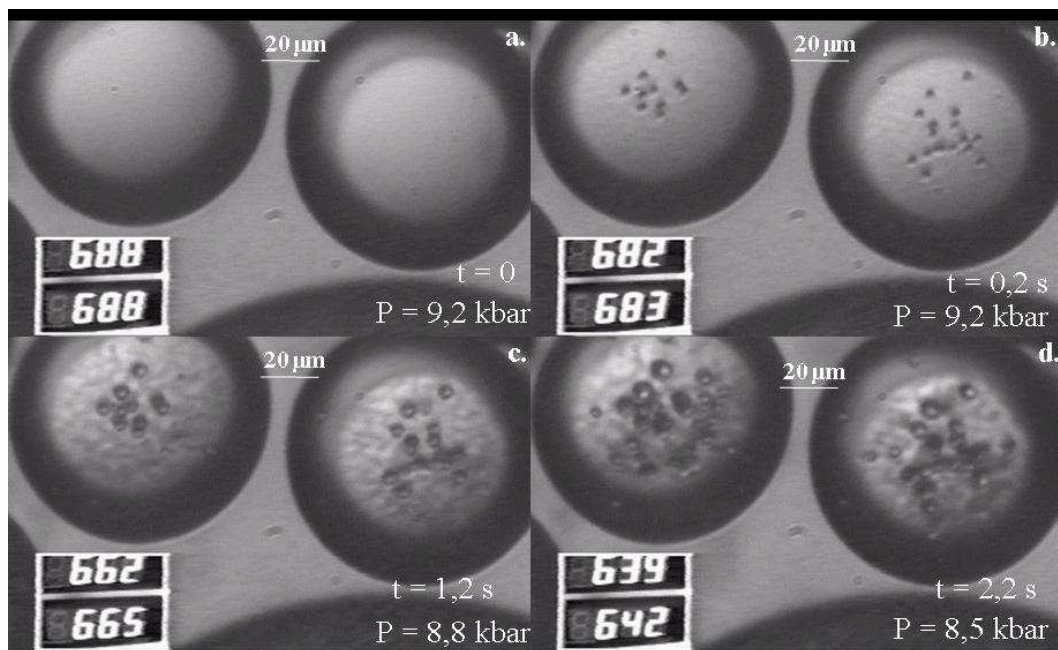
Après la miscibilité, on diminue la température (et donc la pression) jusqu'à que se produise l'immiscibilité et que s'individualise à nouveau le silicate liquide sous la forme d'un ou de plusieurs globules dans le fluide aqueux. C'est dans ces globules que l'on va suivre la nucléation, la croissance et la coalescence des bulles d'eau pendant la décompression (Figure IV.3).



**Figure IV.3 – Formation des globules de liquide silicaté**

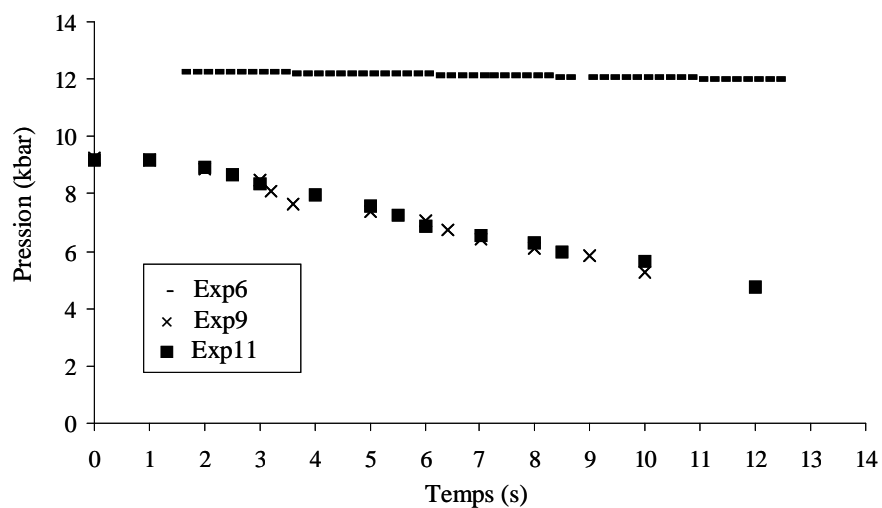
Pour générer la décompression, on baisse la température en coupant ou en diminuant manuellement l'alimentation des fours, la chute de la température induit celle de la pression (Figure IV.4.a,b). Dans la chambre à échantillons, la solubilité de l'eau dans le silicate

diminue, il y a exsolution de l'eau et nucléation de bulles dans les globules de liquide silicaté (Figure IV.4.b,c). On observe alors la nucléation et la croissance des bulles d'eau dans le silicate liquide (Figure IV.4.c,d).



**Figure IV.4 – Nucléation et croissance des bulles d'eau pendant la trempe et la décompression dans un silicate liquide de composition TNPG5**

Les taux de décompression pour ces expériences sont directement liés à la baisse de la température, et varient de  $0,32 \text{ kbar.s}^{-1}$  à  $0,54 \text{ kbar.s}^{-1}$  lorsque l'alimentation des fours a été coupée. Seul un taux de décompression a été contrôlé en diminuant manuellement l'alimentation des deux fours et est de  $0,023 \text{ kbar.s}^{-1}$  (Figure IV.5).



**Figure IV.5 – Taux de décompression induit par la baisse de température**

## B. Résultats des expériences de décompression

### B.1. La nucléation

#### B.1.1. Conditions initiales des expériences de décompression

Afin d'étudier la cinétique du processus de vésiculation (nucléation, croissance et coalescence), nous avons étudié 14 expériences de décompression réalisées en cellules à enclumes de diamants hydrothermales de type Bassett, 8 nouvelles expériences réalisées avec la composition TNPG5, et 6 réalisées par Martel & Bureau (2001) avec la composition HPG8.

Les conditions initiales des expériences sont présentées dans le Tableau IV.2. La pression est calculée à partir la de densité de l'eau, déterminée par la température d'homogénéisation de l'eau vapeur dans l'eau liquide. On calcule la pression pour chaque température pendant la décompression (voir chapitre II.B).

Pour les expériences 12 à 14, nous n'avons pas pu introduire de bulle d'air lors du chargement de la cellule ; de ce fait il n'y en avait pas non plus après l'expérience. La densité de l'eau dans le joint de Re est donc supérieure à  $1 \text{ g.cm}^{-3}$ . Nous avons ensuite calculé une pression minimale en considérant une densité de  $1 \text{ g.cm}^{-3}$ , qui sera appelée  $P_{\min}(\text{Th})$  par la suite.

La concentration en eau dans le globule de liquide silicaté a été déterminée en utilisant la loi de solubilité établie par Zhang (1999) adaptée à des liquides silicatés et verres rhyolitiques, pour une gamme de température de 500 à 1350°C, et pour une gamme de pression de 0 à 8 kbar. Les pressions initiales de nos expériences étant plus élevées que celles du modèle (8,9 à 15,2 kbar), et en l'absence de modèles de solubilité de l'eau adaptés à nos pressions expérimentales, nous avons extrapolé la formulation de Zhang (1999) pour ces pressions (voir Martel & Bureau, 2001).

La viscosité du liquide silicaté au moment de la nucléation a été déterminée en utilisant le modèle de Schulze *et al.* (1996), applicable à une composition de type haplogranitique, dans la gamme de pression 3 à 10 kbar, la gamme de température de 800 à 1400°C et la gamme de teneur en eau de 0 à 8,2 %pds. La formulation de Hess & Dingwell (1996) peut également être appliquée, pour des leucogranites avec une teneur en eau de 0 à 12,5 %pds ; cependant

l'effet de la pression sur la viscosité n'est pas pris en compte dans ce modèle. Nous avons donc préféré utiliser la formulation de Schulze *et al.* (1996).

**Tableau IV.2 – Conditions expérimentales des décompressions en cellule à enclumes de diamants**

EXPERIENCES			CONDITIONS INITIALES							
Exp n°	Nom éch	Réf <sup>1</sup>	T <sub>n</sub> <sup>2</sup> °C	ρ <sup>3</sup> g.cm <sup>-3</sup>	T <sup>4</sup> °C	P <sup>5</sup> kbar	C <sup>6</sup> %pds	dP/dt <sup>7</sup> kbar.s <sup>-1</sup>	log η <sup>8</sup>	D <sup>9</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
1	Han27	1	169	0,8984	743	9,6	12,4	0,40	4,3	7,0E-08
2	Han 28	1	133	0,949	730	11,5	14,0	0,49	4,2	2,3E-06
3	Han 29	1	139	0,9270	728	10,5	13,0	0,40	4,3	3,1E-07
4	Han 32b	1	207	0,8564	792	8,9	12,6	0,32	4,0	4,0E-08
5	Han 35	1	159	0,9188	778	11,0	14,0	0,46	3,9	5,3E-07
6	Han pc	1	148	0,9188	852	12,2	18,6	0,023	3,0	1,5E-04
7	TNP9c	2	148	0,9189	810	15,6	23,0	0,34	2,8	3,8E+00
8	TNP9d	2	148	0,9189	810	15,6	23,0	0,38	2,8	3,8E+00
9	TNP10b	2	151	0,9161	790	15,2	21,2	0,54	3,1	3,8E-01
10	TNP10c	2	151	0,9161	790	15,2	21,2	0,50	3,1	3,8E-01
11	TNP10h	2	151	0,9161	790	15,2	21,2	0,42	3,1	3,8E-01
12	TNP6a	2	nd	> 1	670	12,8	12,9	nd	4,7	4,1E-06
13	TNP7a	2	nd	> 1	670	12,8	12,9	nd	4,7	4,1E-06
14	TPN7b	2	nd	> 1	670	12,8	12,9	nd	4,7	4,1E-06

nd : non déterminé

<sup>1</sup> Référence : 1 = Martel & Bureau (2001) ; 2 = cette étude

<sup>2</sup> Température d'homogénéisation de l'eau vapeur dans l'eau liquide dans le fluide aqueux

<sup>3</sup> Densité de la phase aqueuse calculée d'après Haar *et al.* (1984)

<sup>4</sup> Température maximale de l'expérience, avant la décompression à  $\pm 2^\circ\text{C}$

<sup>5</sup> Pression à  $\pm 2$  kbar calculée d'après Saul & Wagner (1989)

<sup>6</sup> Concentration en eau calculée d'après Zhang (1999)

<sup>7</sup> Taux de décompression moyen

<sup>8</sup> Viscosité calculée d'après Schulze *et al.* (1996)

<sup>9</sup> Coefficient de diffusion de l'eau calculé d'après Zhang & Behrens (2000) pour les conditions P-T initiales de la décompression

Les résultats des expériences de décompression sont présentés dans le Tableau IV.3 et sur les Figure IV.6 et Figure IV.7. Le degré de sursaturation en volatils requis pour initier la nucléation, à partir du moment où l'on débute la décompression, est exprimé en pression de sursaturation  $\Delta P_n$  (en bar) ou en temps de retard à la nucléation  $\Delta t_n$  (en s). Nous avons calculé la solubilité de l'eau et la viscosité du liquide silicaté au moment de la nucléation. Nous avons également mesuré le rayon des bulles nucléées, ainsi que le rayon du globule de liquide silicaté dans lequel les bulles se sont formées. L'incertitude sur la mesure du rayon de la bulle

est de  $\pm 10\%$ , elle est de  $\pm 5\%$  pour la mesure du rayon du globule de liquide silicaté (voir chapitre III).

Enfin, afin d'évaluer d'éventuels effets de bords, nous avons mesuré la distance de la bulle à la paroi du globule de liquide silicaté au moment de la nucléation et le nombre de bulles approximatif autour de la bulle nucléée. On détermine une incertitude de  $\pm 15\%$  sur la mesure du nombre de bulles et sur la densité numérique de bulles associée.

Deux types de bulles dites 'uniques' ont été étudiés. Le premier type de bulles, noté Bu<sub>x</sub> (X correspond au numéro de la bulle), sont des bulles qui ont nucléé dans un globule de liquide silicaté donné, et dont on a pu suivre la nucléation et la croissance en fonction du temps et donc de la baisse de température et de pression, jusqu'à la transition vitreuse du liquide silicaté. Le deuxième type de bulles, noté BuA<sub>x</sub> et BuB<sub>x</sub>, sont des bulles qui vont coalescer au cours de la décompression ; mais on les considère comme des bulles 'uniques' au moment de la nucléation et du début de la croissance. La différence de comportement des 'bulles uniques' qui vont coalescer et celles qui ne coalesceront pas sera discuté par la suite.

Les expériences que nous avons réalisées avec les verres de composition TNPG5 ont un protocole expérimental similaire à celui des expériences réalisées par Martel & Bureau (2001) avec les verres de composition HPG8. Cependant, lors de la montée en température, jusqu'à l'équilibre chimique entre le silicate liquide et l'eau chauffée, le comportement des deux verres n'est pas le même.

Dans le cas des expériences réalisées avec TNPG5, on observe deux types de globules de liquide silicaté : de très gros globules ( $R > 100 \mu\text{m}$ ), attachés au joint de Re, dans lesquels une nucléation a lieu à une température de  $\sim 800^\circ\text{C}$  et une pression de  $\sim 15 \text{ kbar}$ . Mais dans ces globules, la forte densité de bulles empêche de suivre l'évolution de la taille d'une bulle depuis sa nucléation jusqu'à la fin de sa croissance. Associés aux gros globules, on observe des globules de taille plus petite ( $R < 35 \mu\text{m}$ ), dans lesquels la nucléation a lieu à des T et P beaucoup plus basses, de l'ordre de  $500^\circ\text{C}$  à  $700^\circ\text{C}$  et de  $8 \text{ kbar}$  à  $11 \text{ kbar}$  respectivement. C'est dans ces globules que nous avons pu suivre la nucléation et la croissance des bulles.



Deux types de nucléation ont été étudiés.

Dans les expériences avec HPG8 (sauf l'exp4) ainsi que dans les gros globules de TNPG5, la nucléation a lieu dans des globules en suspension, de 0 à 2 secondes après le début de la décompression : on considère que cette nucléation est parfaitement homogène. La viscosité varie de  $10^{3,1}$  à  $10^{4,5}$  Pa.s pour ces expériences. Cette viscosité est inférieure à  $10^5$  Pa.s, elle est due aux très fortes teneurs en eau de la chambre à échantillons et des globules de liquide silicaté.

Dans l'exp 4 avec HPG8 et dans les petits globules de TNPG5, on observe que la nucléation a lieu à l'interface entre le diamant et le globule de liquide silicaté, ce qui correspondrait à de la nucléation sur site. Pour ces expériences, la viscosité varie de  $10^4$  à  $10^{6,1}$  Pa.s.

**Tableau IV.3 – Conditions expérimentales et analytiques des décompressions en CED  
Bassett pour la nucléation des bulles uniques**

EXPERIENCES			NUCLEATION												
Exp n°	Comp,	N° bulle <sup>1,2</sup>	T <sup>3</sup>	P <sup>4</sup>	Δt <sub>n</sub> <sup>5</sup>	ΔP <sub>n</sub> <sup>6</sup>	C <sup>7</sup>	D <sup>8</sup>	log η <sup>9</sup>	R <sub>b</sub> <sup>10</sup>	R <sub>gl</sub> <sup>11</sup>	paroi <sup>12</sup>	n <sub>b</sub> <sup>13</sup>	dnb <sup>14</sup>	dnb* <sup>15</sup>
			°C	kbar	s	bar	%pds	m².s <sup>-1</sup>	Pa.s	μm	μm	μm		cm <sup>-3</sup>	cm <sup>-3</sup>
NUCLEATION HOMOGENE															
1	HPG8	Bu1	741,6	9,5	0,6	30	12,4	6,4E-08	4,3	1,69	58	17	0	2,72E+08	1,20E+08
	HPG8	Bu2	740,3	9,5	0,8	50	12,3	5,9E-08	4,4	1,38	34	24	1	1,80E+09	5,50E+07
	HPG8	Bu3	737,4	9,5	1,2	90	12,2	5,4E-08	4,4	1,69	30	28	1	6,34E+09	1,80E+07
	HPG8	BuA1	743,0	9,6	0,2	0	11,2	2,3E-08	4,5	1,69	58	35	2	2,72E+08	1,20E+08
	HPG8	BuB1	743,0	9,6	0,2	0	11,2	2,3E-08	4,5	0,98	58	35	2	2,72E+08	1,20E+08
2	HPG8	Bu1	727,5	11,4	0,6	40	13,8	1,7E-06	4,2	1,60	32	25	10	2,51E+09	6,80E+07
	HPG8	Bu2	727,5	11,4	0,6	40	13,8	1,7E-06	4,2	1,37	41	19	40	7,14E+08	8,00E+07
	HPG8	BuA1	727,5	11,4	0,6	40	13,8	1,7E-06	4,2	1,95	41	19	40	7,14E+08	8,00E+07
	HPG8	BuB1	727,5	11,4	0,6	40	13,8	1,7E-06	4,2	1,49	41	19	40	7,14E+08	8,00E+07
	HPG8	BuA2	727,5	11,4	0,6	40	13,8	1,7E-06	4,2	1,38	57	15	nd	4,99E+08	2,10E+08
	HPG8	BuB2	727,5	11,4	0,6	40	13,8	1,7E-06	4,2	1,38	57	15	nd	4,99E+08	2,10E+08
3	HPG8	Bu1	727,2	10,5	0,4	20	12,9	2,8E-07	4,3	1,13	33	18	> 40	1,78E+09	2,40E+08
	HPG8	Bu2	727,2	10,5	0,4	20	12,9	2,8E-07	4,3	1,69	24	19	~ 10	4,26E+09	1,50E+08
	HPG8	BuA1	727,2	10,5	0,4	20	12,9	2,8E-07	4,3	0,98	43	17	nd	1,26E+09	2,60E+08
	HPG8	BuB1	727,2	10,5	0,4	20	12,9	2,8E-07	4,3	1,13	43	17	nd	1,26E+09	2,60E+08
	HPG8	BuA3	727,2	10,5	0,4	20	12,9	2,8E-07	4,3	1,69	24	20	~ 10	4,26E+09	1,50E+08
	HPG8	BuB3	727,2	10,5	0,4	20	12,9	2,8E-07	4,3	1,95	24	20	~ 10	4,26E+09	1,50E+08
	HPG8	BuA4	727,2	10,5	0,4	20	12,9	2,8E-07	4,3	1,38	24	7	~ 10	4,26E+09	1,50E+08
	HPG8	BuB4	727,2	10,5	0,4	20	12,9	2,8E-07	4,3	1,38	24	7	~ 10	4,26E+09	1,50E+08
5	HPG8	Bu1	775,7	11,0	0,4	30	14,0	1,0E-06	3,9	2,59	27	19	5	1,81E+09	6,00E+07
	HPG8	Bu2	775,7	11,0	0,4	30	14,0	1,0E-06	3,9	2,39	36	16	~ 35	1,16E+09	2,20E+08
	HPG8	Bu3	775,7	11,0	0,4	30	14,0	1,0E-06	3,9	1,95	33	19	~ 30	nd	nd
	HPG8	Bu4	775,7	11,0	0,4	30	14,0	1,0E-06	3,9	2,26	32	19	~ 30	1,49E+09	2,00E+08
	HPG8	Bu5	775,7	11,0	0,4	30	14,0	1,0E-06	3,9	1,69	28	20	5	1,81E+09	6,00E+07
	HPG8	BuA1	773,7	10,9	0,6	70	13,6	6,4E-07	4,0	3,19	36	23	nd	1,16E+09	2,20E+08
	HPG8	BuB1	773,7	10,9	0,6	70	13,6	6,4E-07	4,0	2,88	36	23	nd	1,16E+09	2,20E+08
	HPG8	BuA2	775,7	11,0	0,4	30	13,2	4,7E-07	4,0	1,95	27	nd	nd	1,81E+09	6,00E+07
	HPG8	BuB2	775,7	11,0	0,4	30	13,2	4,7E-07	4,0	1,95	27	nd	nd	1,81E+09	6,00E+07
	HPG8	BuA3	775,7	11,0	0,4	30	13,2	4,7E-07	4,0	2,52	33	24	nd	1,74E+09	1,70E+08
	HPG8	BuB3	775,7	11,0	0,4	30	13,2	4,7E-07	4,0	2,59	33	24	nd	1,74E+09	1,70E+08
	HPG8	BuA4	775,7	11,0	0,4	30	13,2	4,7E-07	4,0	2,46	33	22	nd	1,74E+09	1,70E+08
	HPG8	BuB4	775,7	11,0	0,4	30	13,2	4,7E-07	4,0	2,26	33	22	nd	1,74E+09	1,70E+08
6	HPG8	Bu1	846,4	12,1	3,6	90	18,3	1,1E-04	3,1	4,44	67	33	> 70	3,30E+07	9,53E+07
	HPG8	Bu2	846,7	12,1	3,4	90	18,3	1,1E-04	3,1	3,48	67	59	> 70	3,30E+07	9,53E+07
	HPG8	Bu3	848,7	12,2	2,2	50	18,4	1,4E-04	3,1	3,48	67	41	> 70	3,30E+07	9,53E+07
	HPG8	BuA1	846,4	12,1	3,6	90	18,3	1,1E-04	3,1	4,37	67	44	nd	3,30E+07	9,53E+07
	HPG8	BuB1	846,4	12,1	3,6	90	18,3	1,1E-04	3,1	4,37	67	44	nd	3,30E+07	9,53E+07
	HPG8	BuA2	848,9	12,2	2,0	50	18,4	1,4E-04	3,1	3,48	67	47	nd	3,30E+07	9,53E+07
	HPG8	BuB2	848,9	12,2	2,0	50	18,4	1,4E-04	3,1	3,39	67	47	nd	3,30E+07	9,53E+07
	HPG8	BuA3	846,4	12,1	3,6	90	18,3	1,1E-04	3,1	2,88	67	46	nd	3,30E+07	9,53E+07
	HPG8	BuB3	846,4	12,1	3,6	90	18,3	1,1E-04	3,1	3,74	67	46	nd	3,30E+07	9,53E+07
	HPG8	BuA4	846,1	12,1	3,8	100	17,9	7,9E-05	3,1	3,83	67	49	nd	3,30E+07	9,53E+07
	HPG8	BuB4	8461	12,1	3,8	100	17,9	7,9E-05	3,1	3,48	67	49	nd	3,30E+07	9,53E+07

EXPERIENCES			NUCLEATION												
Exp n°	Compo	N° bulle <sup>1,2</sup>	T <sup>3</sup>	P <sup>4</sup>	$\Delta t_n$ <sup>5</sup>	$\Delta P_n$ <sup>6</sup>	C <sup>7</sup>	D <sup>9</sup>	$\log \eta$ <sup>9</sup>	R <sub>b</sub> <sup>10</sup>	R <sub>gl</sub> <sup>11</sup>	paroi <sup>12</sup>	n <sub>b</sub> <sup>13</sup>	dnb <sup>14</sup>	dnb* <sup>15</sup>
			°C	kbar	s	bar	%pds	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	Pa.s	µm	µm	µm		cm <sup>-3</sup>	cm <sup>-3</sup>
NUCLEATION SUR SITE															
4	HPG8	Bu1	791,1	8,9	0,4	10	12,6	4,0E-08	4,0	2,19	62	44	6	nd	nd
	HPG8	Bu2	791,1	8,9	0,4	10	12,6	4,0E-08	4,0	1,69	62	10	4	nd	nd
	HPG8	Bu3	791,1	8,9	0,4	10	12,6	4,0E-08	4,0	1,60	62	20	2	nd	nd
	HPG8	BuA1	791,1	8,9	0,4	10	12,6	4,0E-08	4	1,95	62	18	~ 3	nd	nd
	HPG8	BuB1	791,1	8,9	0,4	10	12,6	4,0E-08	4	1,78	62	18	nd	nd	nd
	HPG8	BuA2	780,2	8,7	1,4	170	9,3	2,1E-09	4,6	3,19	62	10	~ 3	nd	nd
	HPG8	BuB2	780,2	8,7	1,4	170	9,3	2,1E-09	4,6	3,19	62	10	nd	nd	nd
7	TNPG5	Bu1	606	8,1	1,0	70	8,4	3,8E-10	6,1	1,27	27	21	6	5,48E+08	8,40E+07
	TNPG5	Bu2	606	8,1	1,0	70	8,4	3,8E-10	6,1	1,46	27	25	6	5,48E+08	8,40E+07
8	TNPG5	Bu1	602	8,1	1,0	120	8,3	3,3E-10	6,1	4,16	28	23	7	5,40E+08	8,00E+07
	TNPG5	Bu2	602	8,1	1,0	120	8,3	3,3E-10	6,1	4,83	28	27	7	5,40E+08	8,00E+07
9	TNPG5	Bu1	674	9,2	1,0	100	10,5	8,4E-09	5,1	3,48	32	18	12	2,83E+09	8,00E+07
	TNPG5	Bu2	674	9,2	1,0	100	10,5	8,4E-09	5,1	3,27	33	21	~ 20	1,28E+09	1,20E+08
	TNPG5	Bu3	674	9,2	1,0	100	10,5	8,4E-09	5,1	3,51	33	17	~ 20	1,28E+09	1,20E+08
10	TNPG5	Bu1	659	8,9	1,5	470	10,0	3,9E-09	5,3	3,85	18	17	1	5,42E+09	2,80E+08
	TNPG5	Bu2	659	8,9	1,5	470	10,0	3,9E-09	5,3	4,35	21	22	9	4,77E+09	3,80E+07
11	TNPG5	Bu1	643	8,6	2,5	570	9,5	1,8E-09	5,5	3,56	21	18	12	4,21E+09	3,10E+08
	TNPG5	Bu2	643	8,6	2,5	570	9,5	1,8E-09	5,5	4,83	21	18	3	4,21E+09	3,10E+08
	TNPG5	Bu3	626	8,4	3,0	860	8,9	8,6E-10	5,8	4,12	21	15	12	4,21E+09	3,10E+08
12	TNPG5	Bu1	505	9,5	nd	0	6,5	3,5E-11	7,7	nd	26	nd	nd	9,08E+08	9,40E+07
	TNPG5	Bu2	505	9,5	nd	0	6,5	3,5E-11	7,7	nd	23	nd	nd	2,71E+09	3,10E+08
13	TNPG5	Bu1	566	10,7	nd	250	8,4	1,6E-09	6,4	nd	19	nd	nd	9,49E+08	6,80E+07
	TNPG5	Bu2	566	10,7	nd	250	8,4	1,6E-09	6,4	nd	16	nd	nd	1,67E+09	5,40E+07
14	TNPG5	Bu1	584	11,1	nd	430	9,0	5,3E-09	6,1	nd	13	nd	nd	8,10E+09	2,40E+08
	TNPG5	Bu2	584	11,1	nd	430	9,0	5,3E-09	6,1	nd	17	nd	nd	5,39E+09	2,70E+08
	TNPG5	Bu3	584	11,1	nd	430	9,0	5,3E-09	6,1	nd	18	nd	nd	2,04E+09	1,20E+08
	TNPG5	Bu4	584	11,1	nd	430	9,0	5,3E-09	6,1	nd	20	nd	nd	1,16E+09	1,50E+08

nd : non déterminé

<sup>1</sup> BuX = bulle n°X unique, qui ne va pas coalescer

<sup>2</sup> BuAX et BuBX = bulles n°X A et B qui vont coalescer

<sup>3</sup> Température au moment de la nucléation

<sup>4</sup> Pression au moment de la nucléation, calculée d'après Saul & Wagner (1989)

<sup>5</sup> Retard à la nucléation

<sup>6</sup> Pression de sursaturation

<sup>7</sup> Teneur en eau du liquide silicaté, d'après Zhang (1999)

<sup>8</sup> Coefficient de diffusion de l'eau, d'après Zhang & Behrens (2000)

<sup>9</sup> Viscosité, d'après Schulze *et al.* (1996)

<sup>10</sup> Rayon de la bulle au moment de la nucléation (à partir du moment où la résolution de l'image est suffisante pour pouvoir mesurer un rayon de bulle)

<sup>11</sup> Rayon du globule dans lequel la bulle a nucléé

<sup>12</sup> Distance de la bulle à la paroi du globule de liquide silicaté

<sup>13</sup> Nombre approximatif de bulles autour de la bulle considérée

<sup>14</sup> Densité numérique de bulles, calculée en ne tenant pas compte de la bordure du globule de liquide silicaté où il n'y a pas eu de nucléation

<sup>15</sup> Densité numérique de bulles, calculée sur la totalité du volume du globule de liquide silicaté

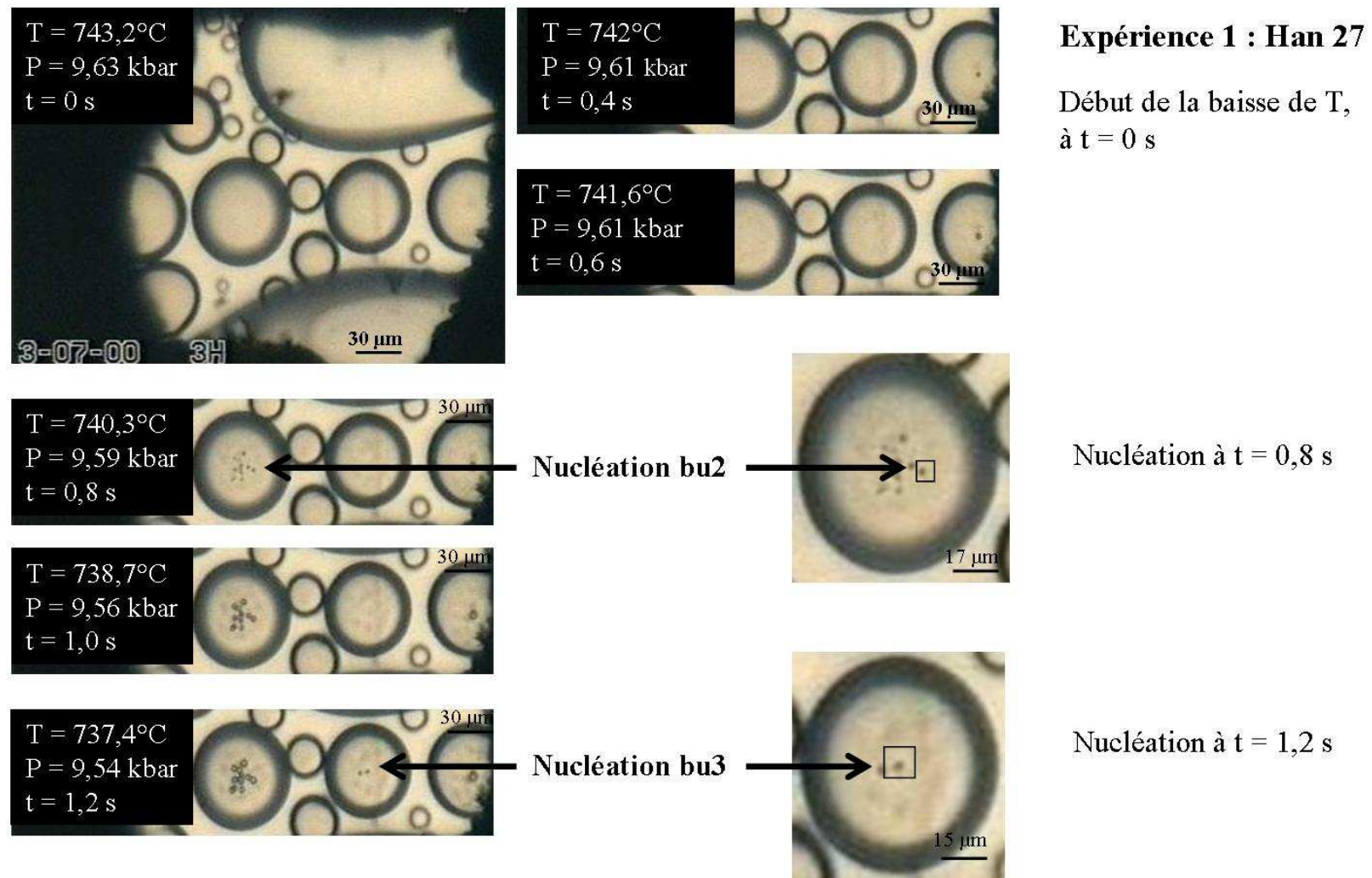
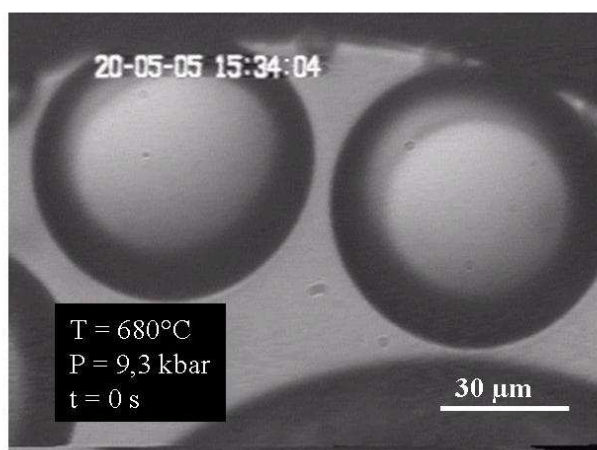
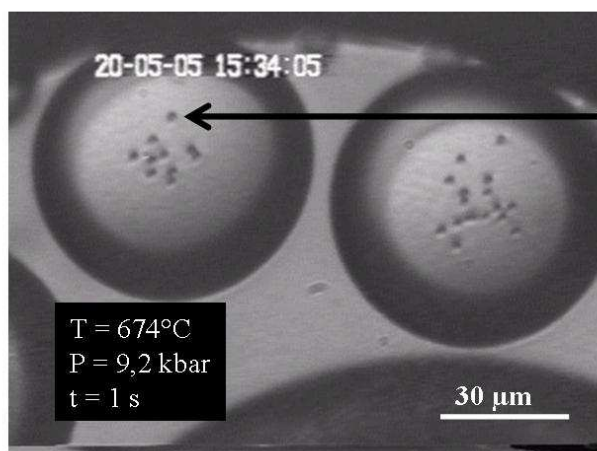


Figure IV.6 – Observation du processus de nucléation en pression et en température, pour les expériences de décompression en CED, dans des verres de composition HPG8 (exp1)



### Expérience 9 : TNP 10b

Début de la baisse de T,  
à  $t = 0$  s



Nucléation à  $t = 1,0$  s

**Figure IV.7 – Observation du processus de nucléation en pression et en température, pour les expériences de décompression en CED, pour la composition TNPG5 (exp9)**

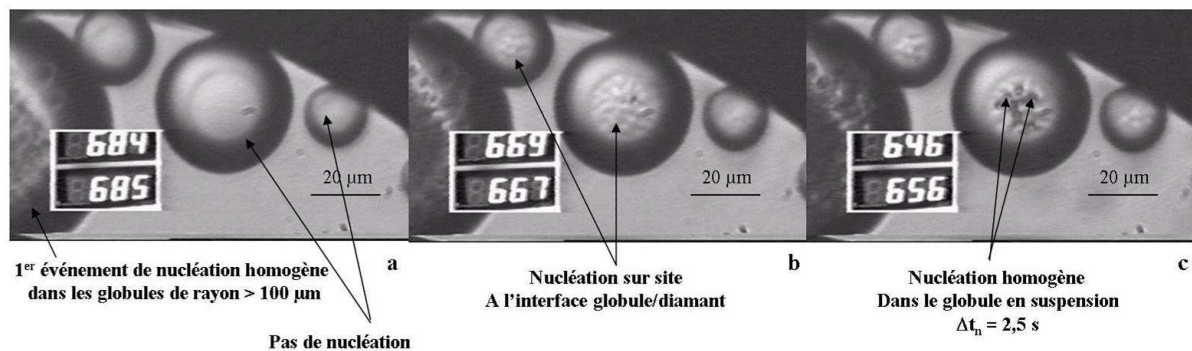
#### B.1.2. Pression de nucléation, pression de sursaturation

Pour chaque expérience réalisée avec la composition HPG8, un seul événement de nucléation est observé. Pour les expériences 1, 2, 3, 5 et 6, la nucléation est homogène, elle a lieu dans les globules en suspension de 0 à 2 s après le début de la décompression, ce qui correspond à une pression de sursaturation  $\Delta P_n$  de 100 bar au maximum (exp6). Pour l'exp4, la nucléation a lieu sur le diamant (voir paragraphe précédent) et a lieu avec un  $\Delta P_n$  de 170 bar.

Pour les expériences réalisées avec la composition TNPG5, on observe un événement de nucléation homogène dans les gros globules mais cet événement n'est pas analysable en termes de mesures de rayons des bulles. Dans les petits globules de liquide silicaté, on observe un premier événement de nucléation sur site, à la limite diamant/globule de liquide

silicaté, avec un  $\Delta t_n$  allant de 0,4 à 3 s. Cependant, aucune bulle de cet événement ne peut être nettement observée (Figure IV.8.a).

Après cet événement, d'autres bulles nucléent mais dans le globule en suspension. Ces bulles sont plus facilement analysables, notamment parce que certaines d'entre elles sont situées dans le plan de la mise au point (Figure IV.8.c). Ce deuxième événement de nucléation est retardé ; il a lieu entre 1 et 3,5 s après le début de la décompression. La sursaturation nécessaire pour initier cette nucléation est donc plus grande que dans le cas de la nucléation à l'interface diamant/globule silicaté, ce qui infirme l'hypothèse d'une nucléation sur site. En effet, d'après la théorie classique de la nucléation (*e.g.* Fisher, 1948 ; Hirth *et al.*, 1970), le  $\Delta P_n$  nécessaire à une nucléation hétérogène (sur site) est inférieure à celui nécessaire pour une nucléation homogène (voir chapitre I). Nous interprétons donc ce deuxième événement de nucléation comme un événement de nucléation homogène dans les globules en suspension mais retardée dû au premier épisode de nucléation sur le diamant (Figure IV.8.c).

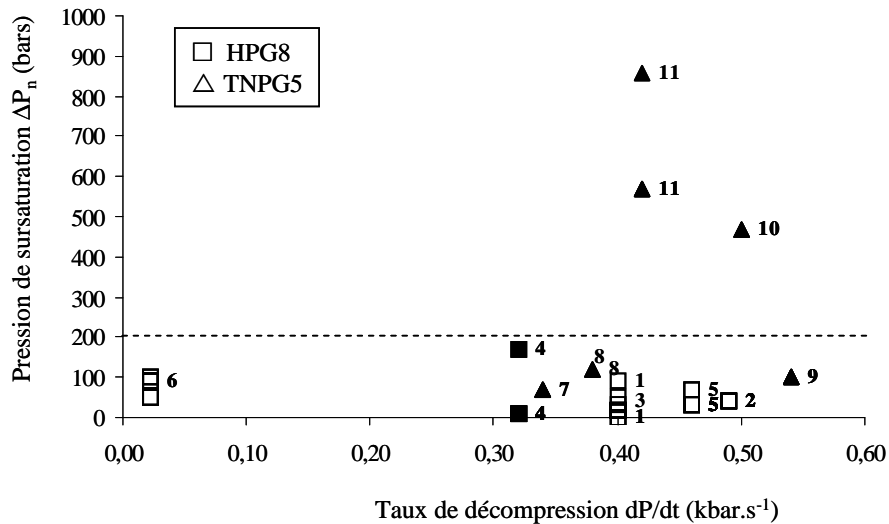


**Figure IV.8 – Nucléation sur site et nucléation homogène retardée**

#### ***B.1.2.1. Influence du taux de décompression***

Pour chaque expérience (sauf pour l'exp6), le taux de décompression n'est pas directement contrôlé, il est directement lié à la vitesse de refroidissement du four de la CED, après coupure de l'alimentation, et est directement dépendante des propriétés intrinsèques des fours et de la pression initiale.

La Figure IV.9 montre que le taux de décompression n'a pas d'influence majeure sur la pression de sursaturation nécessaire à la nucléation.



**Figure IV.9 – Pression de sursaturation en fonction du taux de décompression**  
 [étiquette = numéro d'expérience ; symboles blancs = nucléation homogène ;  
 symboles noirs = nucléation sur site]

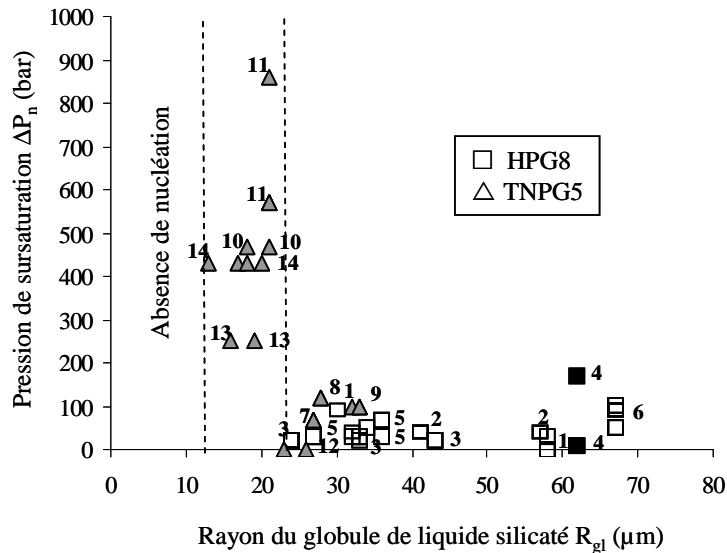
L'absence de dépendance entre le  $\Delta P_n$  et le taux de décompression observée dans notre étude est en accord avec des études expérimentales de nucléation homogène réalisées dans d'autres types d'outils (e.g. Mourtada-Bonnefoi & Laporte, 2004).

#### ***B.1.2.2. Influence de la taille du globule de liquide silicaté***

La taille du globule de liquide silicaté dans lequel croissent les bulles semble avoir une influence sur la pression de nucléation, ce qui impliquerait une perte d'eau par diffusion de la phase silicatée vers la phase aqueuse (Martel & Bureau, 2001). En effet, dans les expériences de décompression en CED, les teneurs en eau élevées sont telles que les coefficients de diffusion de l'eau sont très élevés ( $10^{-8}$ - $10^{-9}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, calculé d'après Zhang & Behrens, 2000). Ainsi au cours de la décompression, l'eau en excès dans les globules de liquide silicaté pourrait avoir tendance à diffuser rapidement vers le milieu environnant, maintenant ainsi une teneur proche de la solubilité de l'eau et empêchant de fait la nucléation des bulles. Il est donc possible qu'en deçà d'une taille critique de globule de liquide silicaté, la perte en eau dans le globule ait une influence sur la nucléation.

La Figure IV.10 montre l'influence de la taille du globule de liquide silicaté dans lequel la nucléation des bulles d'eau a eu lieu sur la pression de sursaturation. On voit que lorsque le rayon du globule de liquide silicaté est  $< 13$   $\mu$ m, aucune nucléation n'est observée, ni

nucléation sur site ni nucléation homogène. Lorsque la taille du globule est comprise entre 13  $\mu\text{m}$  et 22  $\mu\text{m}$ , on voit que seule la nucléation homogène retardée (suivant un événement de nucléation sur site) est observée pour les expériences avec TNPG5. Pour des globules de rayon  $> 22 \mu\text{m}$ , la pression de sursaturation est quasiment constante (0-150 bar). On peut donc considérer que la nucléation dans les globules en suspension de rayon  $> 22 \mu\text{m}$  n'est plus affectée par la diffusion de l'eau vers le milieu extérieur.



**Figure IV.10 – Pression de sursaturation en fonction du rayon de globule silicaté**  
 [étiquette = numéro d'expérience ; symboles blancs = nucléation homogène ;  
 symboles noirs = nucléation sur site ; symboles gris = nucléation homogène retardée]

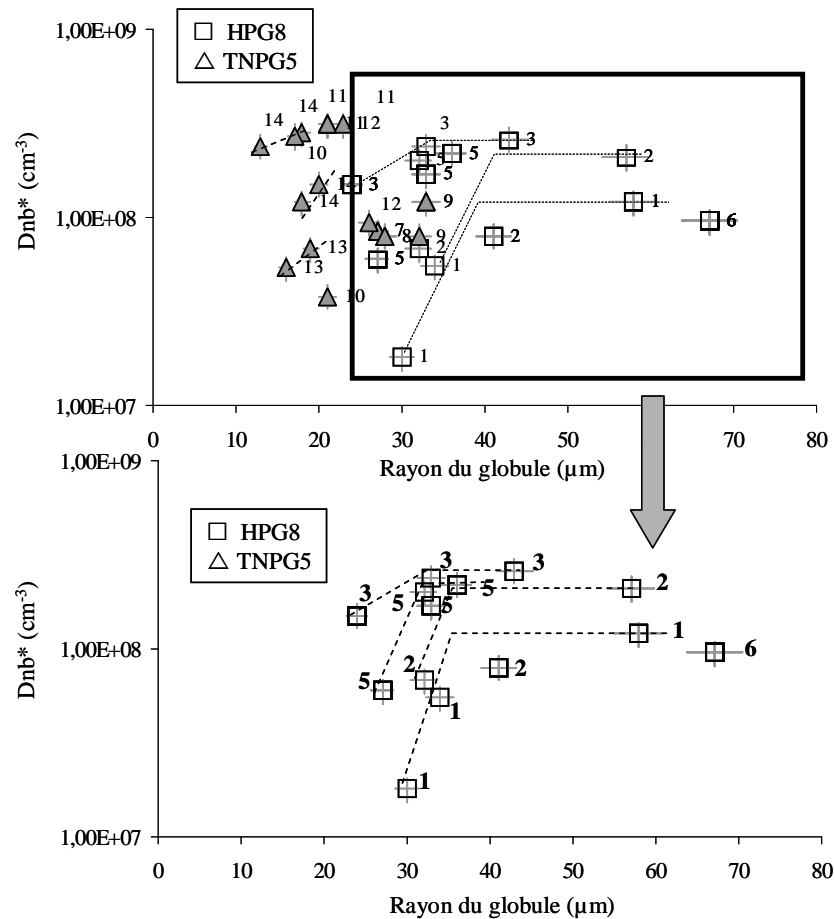
### B.1.3. Densité numérique de bulles

Pour étudier la densité numérique de bulles dans nos expériences, il est nécessaire de s'affranchir de la partie du globule de silicate affectée par la diffusion de l'eau vers le milieu environnant : il faut donc rechercher le rayon critique de globule au-delà duquel la densité numérique ne dépend plus de la taille du globule. Pour cela, nous avons calculé une densité numérique de bulles appelée  $dnb^*$ , calculée en divisant simplement le nombre de bulles nucléées par le volume total du globule de liquide silicaté (Figure IV.11).

Pour les expériences de nucléation avec HPG8, la  $dnb^*$  semble augmenter tout d'abord avec le rayon du globule de liquide silicaté, pour atteindre une valeur stable (palier) à partir d'une taille critique. Ce rayon critique,  $R_{cr}$ , est de 35  $\mu\text{m}$  pour l'exp1, 31  $\mu\text{m}$  pour l'exp2, 32  $\mu\text{m}$  pour l'exp3 et 31  $\mu\text{m}$  pour l'exp5. On peut donc dire que le rayon critique des globules non affectés par la perte en eau est compris entre 30 et 35  $\mu\text{m}$ .



Pour les expériences de nucléation avec TNPG5, la  $dnb^*$  augmente avec le rayon du globule de liquide silicaté pour la majorité des cas. Cependant la taille des globules de liquide silicaté est toujours inférieure à 33  $\mu\text{m}$ , et pour la plupart des expériences, la  $dnb^*$  n'a été mesurée que dans un ou deux globules. Ceci ne nous permet donc pas de conclure à un rayon critique de globule au-dessus duquel la diffusion de l'eau ne jouerait plus pour cette composition chimique de départ.

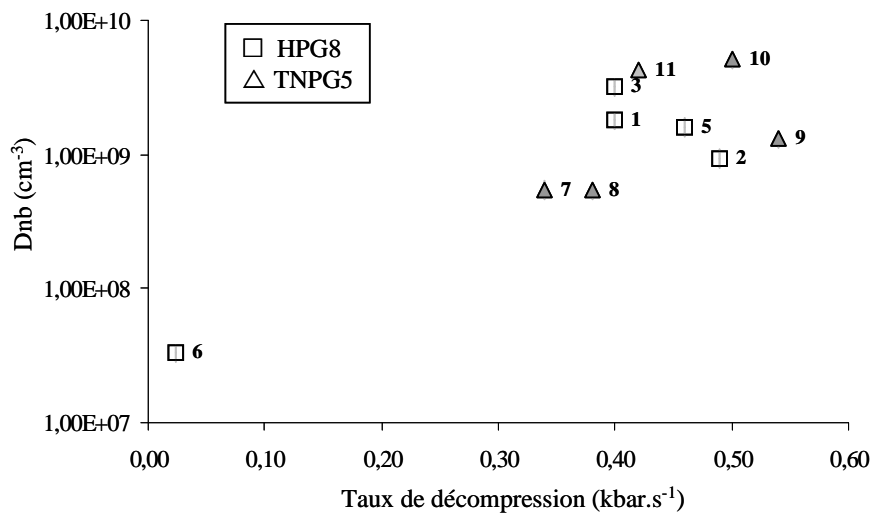


**Figure IV.11 – Densité numérique de bulles en fonction de la taille du globule**  
[étiquette = numéro d'expérience ; symboles blancs = nucléation homogène ;  
symboles gris = nucléation homogène retardée]

Afin de comparer les valeurs de  $dnb$  mesurées dans les globules de liquide silicaté de rayon  $> 30\text{--}35\text{ }\mu\text{m}$  qui ne sont plus affectés par la diffusion aux données de  $dnb$  de la littérature, nous calculons une densité numérique de bulles ramenée au volume du globule de liquide silicaté où a eu lieu la nucléation (sans les bordures). Cette  $dnb$  varie de  $8,3 \cdot 10^7\text{ cm}^{-3}$  (exp6) à  $8,1 \cdot 10^9\text{ cm}^{-3}$  (exp14) pour toutes les expériences (HPG8 et TNPG5). La  $dnb$  ne varie que sur deux ordres de grandeur, indépendamment du type de nucléation, ce qui suggérerait que la

nucléation dans les expériences avec TNPG5 correspond bien à un événement de nucléation homogène, intervenant avec un large  $\Delta t_n$  du à l'événement de nucléation sur site préalable.

Nous avons calculé la moyenne des densités numériques de bulles pour chaque expérience de nucléation homogène, avec HPG8 et TNPG5, dans les globules de liquide silicaté de rayon supérieur à 30-35  $\mu\text{m}$ . Même si nous n'avons que deux taux de décompression significativement différents (0,02  $\text{kbar.s}^{-1}$  pour l'exp6 et 0,36-0,50  $\text{kbar.s}^{-1}$  pour les autres expériences), on remarque que la  $d_{nb}$  semble augmenter avec le taux de décompression (Figure IV.12). Ceci est en accord avec les données théoriques et expérimentales de la littérature, qui montrent que plus le taux de décompression est rapide, plus la densité numérique de bulles sera élevée (*e.g.* Mourtada-Bonnefoi & Laporte, 2004 ; Toramaru, 2006 ; Cluzel, 2007).



**Figure IV.12 – Densité numérique de bulles en fonction du taux de décompression**  
 [étiquette = numéro d'expérience ; symboles blancs = nucléation homogène ;  
 symboles gris = nucléation homogène retardée]

## B.2. Croissance des bulles

Nous avons étudié le processus de croissance de bulles pour 11 expériences de décompression réalisées en CED, en mesurant le rayon de la bulle considérée en fonction du temps, donc de T et de P. Pour chaque expérience, plusieurs lois de croissance de bulles ont été déterminées. Le choix de ces bulles dépend tout d'abord de la qualité des images et donc de la possibilité ou non de pouvoir mesurer le rayon ; il faut notamment que la mise au point ait bien été faite dans le plan dans lequel est situé la bulle. On rappellera ici que la mise au point est faite de manière aléatoire dans un plan, avant la décompression, et qu'on ne pourra mesurer correctement le rayon d'une bulle que si elle nucléée dans ce plan de mise au point.

Le premier objectif de cette étude est de comparer les lois de croissance obtenues lors de ces expériences avec les modèles théoriques et analytiques de croissance de bulles existants. Le deuxième objectif est de comparer les lois de croissance pour les deux compositions chimiques TNPG5 et HPG8. Enfin, le troisième objectif est d'étudier les lois de croissance de bulles qui vont subir une coalescence et de les comparer avec celles des bulles uniques. Pour cela, les bulles étudiées ont été choisies, dans la mesure du possible, en fonction des bulles qui vont coalescer. Lorsque l'on a observé une coalescence dans un des globules de liquide silicaté, nous avons essayé d'étudier la croissance d'une bulle qui ne coalescera pas mais qui est placée dans des conditions expérimentales similaires (en termes de rayon du globule de liquide silicaté, distance à la paroi du globule, etc). Seules les bulles uniques qui ne vont pas coalescer sont présentées ici, les bulles coalesçant étant présentée dans la section B.3.

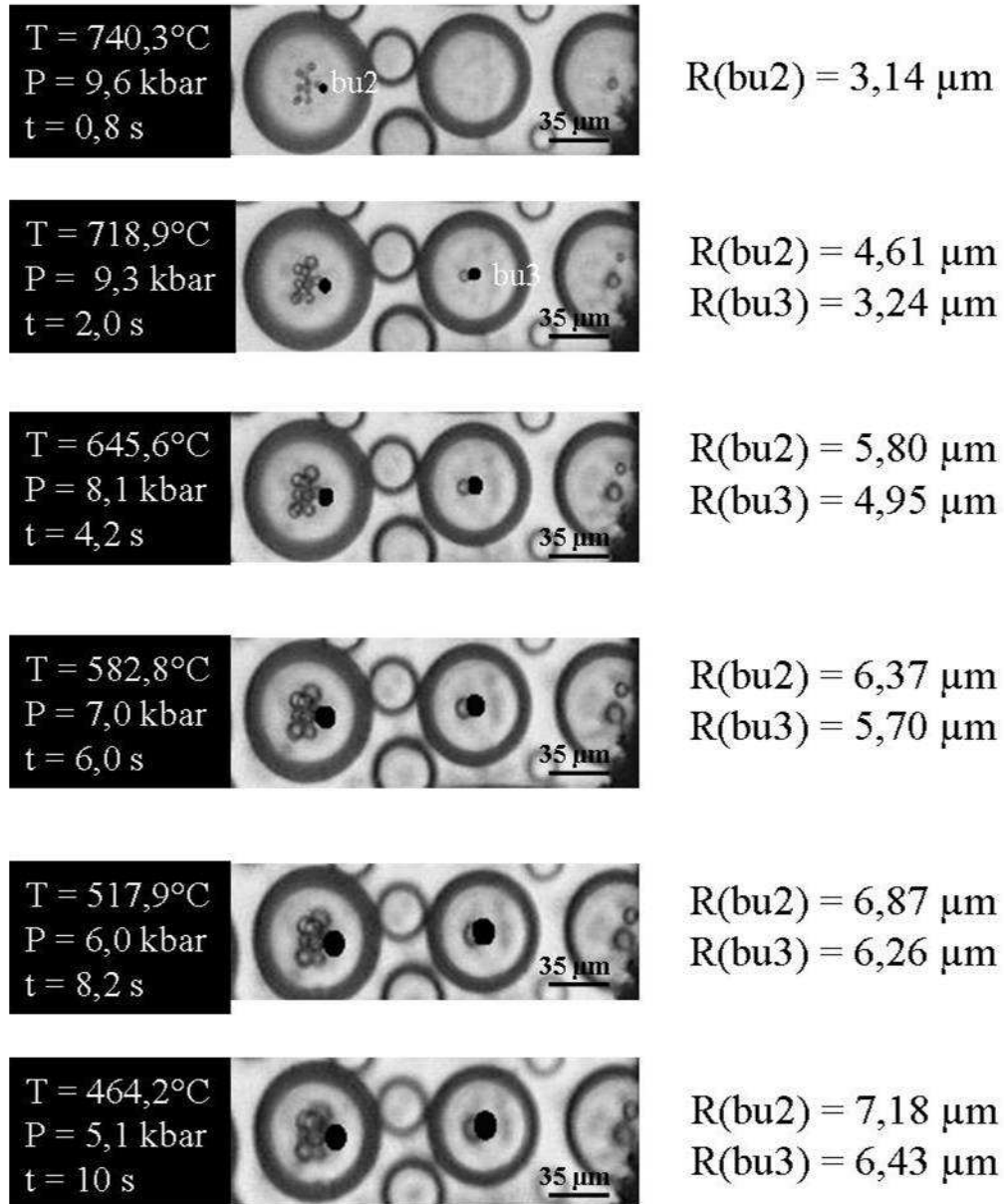
Les paramètres expérimentaux et les résultats sont exprimés dans le Tableau IV.4, et les Figure IV.13 et Figure IV.14.

**Tableau IV.4 – Conditions expérimentales et analytiques pour le processus de croissance des bulles uniques**

EXPERIENCES		NUCLEATION							CROISSANCE		
Exp n°	N° bulle <sup>1</sup>	T <sup>2</sup>	P <sup>3</sup>	$\Delta t_n$ <sup>4</sup>	$\Delta P_n$ <sup>5</sup>	R <sub>gl</sub> <sup>6</sup>	paroi <sup>7</sup>	n <sub>b</sub> <sup>8</sup>	dnb <sup>9</sup>	loi croissance <sup>10</sup>	R <sub>f</sub> <sup>11</sup>
		°C	kbar	s	bar	µm	µm		cm <sup>-3</sup>		µm
<b>NUCLEATION HOMOGENE</b>											
1	Bu1	741,6	9,5	0,6	30	58	17	0	2,72E+08	1,42ln(t)+3,24	6,51
	Bu2	740,3	9,5	0,8	50	34	24	1	1,80E+09	1,78ln(t)+2,4	6,51
	Bu3	737,4	9,5	1,2	90	30	28	1	6,34E+09	2,22ln(t)+1,77	6,72
2	Bu1	727,5	11,4	0,6	40	32	25	10	2,51E+09	0,98ln(t)+3,24	5,17
	Bu2	727,5	11,4	0,6	40	41	19	40	7,14E+08	1,00ln(t)+3,06	5,41
3	Bu1	727,2	10,5	0,4	20	33	18	> 40	1,78E+09	1,19ln(t)+2,87	5,64
	Bu2	727,2	10,5	0,4	20	24	19	~ 10	4,26E+09	1,22ln(t)+3,47	6,1
5	Bu1	775,7	11,0	0,4	30	27	19	5	1,81E+09	1,41ln(t)+4,15	7,4
	Bu2	775,7	11,0	0,4	30	36	16	~ 35	1,16E+09	1,35ln(t)+3,95	6,89
	Bu3	775,7	11,0	0,4	30	33	19	25-30	nd	1,24ln(t)+3,77	6,58
	Bu4	775,7	11,0	0,4	30	32	19	~ 30	1,49E+09	1,45ln(t)+3,87	6,63
	Bu5	775,7	11,0	0,4	30	28	20	5	1,81E+09	1,63ln(t)+3,82	7,2
6	Bu1	846,4	12,1	3,6	90	67	33	> 70	3,30E+07	0,75ln(t)+3,81	nd
	Bu2	846,7	12,1	3,4	90	67	59	> 70	3,30E+07	0,72ln(t)+2,73	nd
	Bu3	848,7	12,2	2,2	50	67	41	> 70	3,30E+07	0,68ln(t)+3,14	nd
<b>NUCLEATION HOMOGENE RETARDEE</b>											
7	Bu1	606	8,1	1,0	70	27	21	6	5,48E+08	0,80ln(t)+1,13	3,32
	Bu2	606	8,1	1,0	70	27	25	6	5,48E+08	0,82ln(t)+1,40	3,53
8	Bu1	602	8,1	1,0	120	28	23	7	5,40E+08	0,52ln(t)+2,27	3,54
	Bu2	602	8,1	1,0	120	28	27	7	5,40E+08	0,57ln(t)+2,28	3,75
9	Bu1	674	9,2	1,0	100	32	18	12	2,83E+09	1,59ln(t)+1,66	5,23
	Bu2	674	9,2	1,0	100	33	21	~ 20	1,28E+09	1,46ln(t)+1,78	4,67
	Bu3	674	9,2	1,0	100	33	17	~ 20	1,28E+09	1,48ln(t)+1,45	4,66
10	Bu1	659	8,9	1,5	470	18	17	1	5,42E+09	1,24ln(t)+1,57	4,41
	Bu2	659	8,9	1,5	470	21	22	9	4,77E+09	0,57ln(t)+2,13	3,27
11	Bu1	643	8,6	2,5	570	21	18	12	4,21E+09	0,92ln(t)+1,05	3,22
	Bu2	643	8,6	2,5	570	21	18	3	4,21E+09	0,56ln(t)+1,84	3,22
	Bu3	626	8,4	3,0	860	21	15	12	4,21E+09	0,81ln(t)+1,19	3,14
<b>NUCLEATION SUR SITE</b>											
4	Bu1	791,1	8,9	0,4	10	62	44	6	nd	1,78ln(t)+3,81	7,86
	Bu2	791,1	8,9	0,4	10	62	10	4	nd	1,38ln(t)+3,38	6,51
	Bu3	791,1	8,9	0,4	10	62	20	2	nd	1,30ln(t)+3,27	6,26

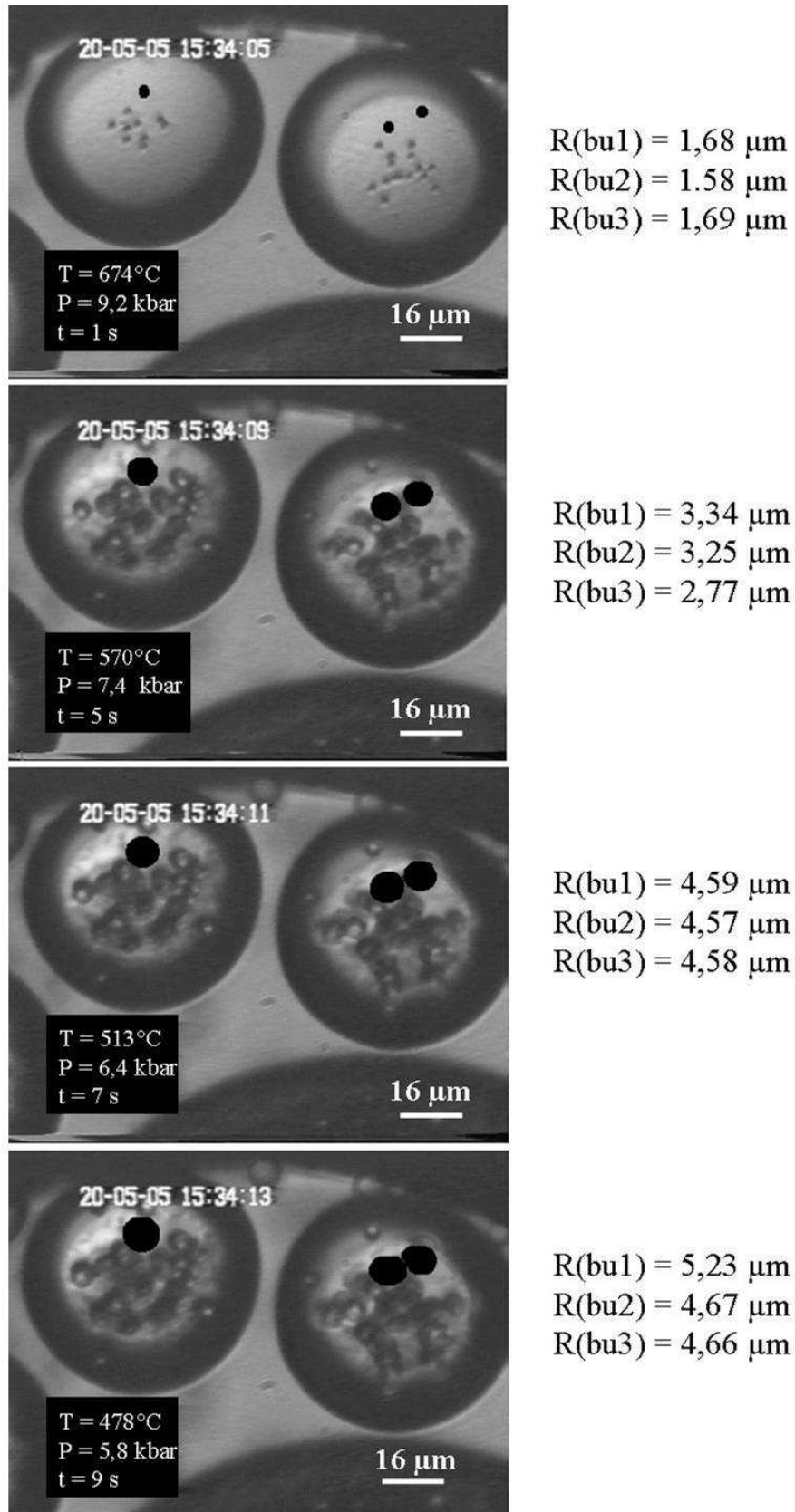
nd : non déterminé

<sup>1</sup> Numéro de la bulle unique<sup>2</sup> Température au moment de la nucléation<sup>3</sup> Pression au moment de la nucléation, calculée d'après Saul & Wagner (1989)<sup>4</sup> Retard à la nucléation<sup>5</sup> Pression de sursaturation<sup>6</sup> Rayon du globule de liquide silicaté<sup>7</sup> Distance de la bulle à la paroi du globule de liquide silicaté<sup>8</sup> Nombre approximatif de bulles autour de la bulle considérée<sup>9</sup> Densité numérique de bulles<sup>10</sup> Loi de croissance, déterminée d'après la mesure des rayons en fonction du temps<sup>11</sup> Rayon final de la bulle à la transition vitreuse du liquide silicaté



**Figure IV.13 – Mesure des rayons des bulles au fur et à mesure de la décompression pour les expériences avec HPG8 (exemple de l'exp1, bu2 et bu3)**

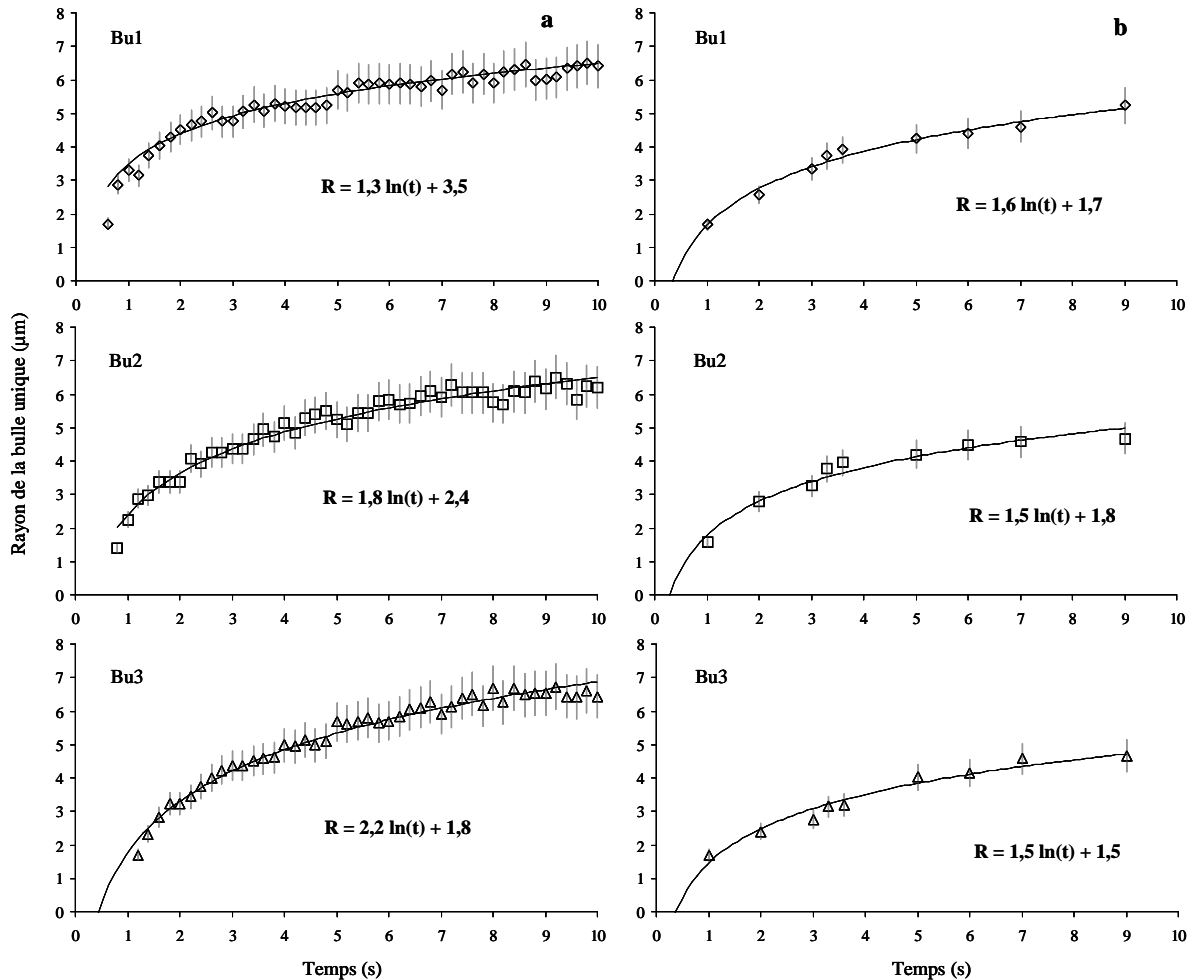
Les aires des bulles étudiées (bu2, bu3) sont tracées en noir sur les photos puis mesurées, le rayon équivalent est ensuite calculé (voir chapitre III.D)



**Figure IV.14 – Mesure des rayons des bulles au fur et à mesure de la décompression pour les expériences avec TNPG5 (exemple de l'exp9, bu1, bu2 et bu3)**  
 Les aires des bulles étudiées (bu1, bu2, bu3) sont tracées en noir sur les photos puis mesurées, le rayon équivalent est ensuite calculé (voir chapitre III.D)

Pour toutes les expériences réalisées avec le verre de départ HPG8, un seul événement de nucléation a lieu dans les globules, dans une gamme de temps très courte : on observe une distribution unimodale de la taille des bulles, le rayon final des bulles variant de 4,3  $\mu\text{m}$  (exp6) à 7,9  $\mu\text{m}$  (exp4). Pour les expériences avec TNPG5, on observe également un seul événement de nucléation homogène retardée dans les petits globules, le rayon final de la bulle varie de 3,1  $\mu\text{m}$  (exp11) à 5,2  $\mu\text{m}$  (exp9).

18 lois de croissance de bulles uniques qui ne vont pas subir de coalescence ont été déterminées pour HPG8 et 14 lois de croissance pour TNPG5. Elles suivent toutes une loi logarithmique de type  $R = A \ln(t) + B$ . Un exemple de courbes de croissance est donné dans la Figure IV.15.



**Figure IV.15 – Lois de croissance pour les bulles uniques des expériences avec HPG8 (a, exp1) et avec TNPG5 (b, exp9)**

Les points correspondent aux rayons mesurés en fonction du temps par l'analyse d'image.  
La courbe correspond à la loi de croissance déterminée à partir des points de mesures

Les lois de croissance déterminées ici avec la composition TNPG5 sont du même type que celles de Martel & Bureau (2001) pour la composition HPG8, de type logarithmique.

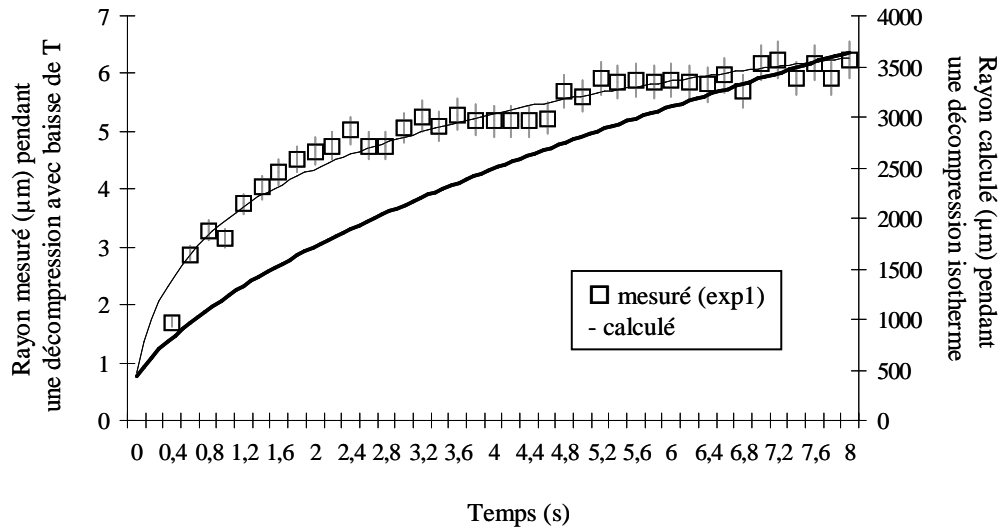
La taille finale des bulles est le résultat d'un certain nombre de paramètres énoncés dans les équations théoriques et analytiques de croissance de bulles (*e.g.* Proussevitch *et al.*, 1993 ; Lyakhovsky *et al.*, 1996). Ces paramètres sont la teneur en eau initiale, la pression finale, la viscosité du liquide silicaté, la diffusion de l'eau. Dans nos conditions expérimentales, le fait que la décompression ne soit pas isotherme induit que la croissance des bulles suit une loi mathématique en fonction du logarithme du temps, et non en racine carrée du temps comme c'est le cas pour les lois de croissance isotherme, lorsque la croissance est contrôlée principalement par la diffusion de l'eau. Ceci ne nous permet pas de comparer le rayon final de nos bulles avec celui déterminé par un modèle simple de croissance isotherme. On utilise la formulation de Lyakhovsky *et al.* (1996) pour calculer le rayon final qu'aurait une bulle qui aurait nucléé dans les conditions expérimentales de nos expériences, mais en décompression isotherme :

$$R^2 = \frac{2D\rho_m(C_0 - C_f)}{\rho_g}t - \frac{2}{3} \frac{D\eta}{P_f} \frac{\rho_m}{\rho_g} (2C_0 + C_f) \log\left(\frac{\Delta P}{\eta}t\right) \quad \text{Equation IV.1}$$

Avec D le coefficient de diffusion de l'eau ( $D = 7.10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $\rho_m$  la densité du liquide silicaté ( $\rho_m = 2191 \text{ kg.m}^{-3}$ , d'après Holtz *et al.*, 1995),  $C_0$  la concentration initiale en eau ( $C_0 = 12,4 \text{ \% pds}$ ),  $C_f$  la concentration finale en eau ( $C_f = 7,8 \text{ \% pds}$ ),  $\rho_g$  la densité du gaz ( $\rho_g = 898 \text{ kg.m}^{-3}$ ),  $\eta$  la viscosité du liquide silicaté ( $\eta = 10^{4,3} \text{ Pa.s}$ ),  $P_f$  la pression finale ( $P_f = 5,9 \text{ kbar}$ ),  $\Delta P$  la pression de sursaturation ( $\Delta P = 9,6 - 5,9 \text{ kbar} = 3,7 \text{ kbar}$ ).

Le rayon final de la bulle que l'on calcule atteindrait le mm, alors qu'elle n'atteint que la dizaine de microns dans nos expériences du fait de la baisse de la température : la température de transition vitreuse est rapidement atteinte ce qui stoppe la croissance des bulles (Figure IV.16).





**Figure IV.16 – Lois de croissance d'une bulle unique au cours d'une décompression accompagnée d'une baisse de T (expériences en DAC, exp1, mesuré) et au cours d'une décompression isotherme (calculé d'après l'équation 14 de Lyakhovsky *et al.*, 1996)**

### B.3. Etude de la coalescence des bulles

L'objectif de l'étude de la coalescence est de comparer le comportement des bulles uniques et des bulles issues de la coalescence en termes de lois de croissance, tailles de bulles. Nous avons également essayé de déterminer l'influence de certains paramètres sur la coalescence (comme la viscosité du liquide silicaté, la taille de la bulle, la tension de surface, etc ...).

La viscosité du liquide silicaté dans nos expériences ( $10^3$ - $10^4$  Pa.s) est équivalente à celle d'un basalte à haute température et pourrait permettre un mouvement des bulles par rapport au liquide silicaté pendant la décompression, comme le suggèrent certains modèles théoriques de coalescence le suggèrent (*e.g.* Lovejoy *et al.*, 2004 ; Gaonac'h *et al.*, 1996b).

Dans nos expériences, un mouvement des bulles serait forcément vertical et se traduirait par un changement de mise au point sur la bulle considérée au fur et à mesure de la décompression. De plus, si les bulles entraient en collision dans le plan vertical, c'est que leur vitesse d'ascension est différente, c'est-à-dire que leur pression interne, et donc leur taille est différente. Or la distribution de taille des bulles est unimodale, et les bulles qui coalescent ont quasiment toujours une taille à peu près équivalente.

Enfin, si la bulle que l'on étudie était issue d'une coalescence suivant l'axe z, que l'on ne verrait pas, sa croissance serait anormale, et l'on observerait un saut de croissance au moment de la coalescence.

En conclusion, nous observons que les bulles n'ont pas de vitesse par rapport au liquide silicaté, même si l'inverse reste théoriquement possible. Ceci est d'autant plus valable en début d'expérience, quand la viscosité du liquide silicaté est la plus faible ; avec la baisse de la température, donc de la pression et de la teneur en eau, la viscosité du liquide silicaté augmente de  $10^4$  à  $10^{5,3}$  Pa.s en 3,4 s. On n'observe plus de coalescence à partir d'une viscosité supérieure à  $10^{5,3}$  Pa.s. On considérera par conséquent dans la suite de ce travail que les bulles étudiées coalescent sans vitesse propre par rapport au liquide silicaté.

#### B.3.1. Les événements de coalescence

Nous avons étudié le processus de coalescence sur les 6 expériences réalisées avec HPG8 (16 événements de coalescence). Ces événements de coalescence sont peu nombreux,

de 1% pour l'exp1-1, exp2-2, exp3-1 à 22 % pour l'exp3-3, bien que présents dans toutes les expériences.

Par la suite, les différents événements de coalescence sont appelés X-i, avec X le numéro d'expérience et i le numéro de l'événement de coalescence.

Nous avons déterminé la pression, la température et le moment de la coalescence depuis la nucléation. Nous avons mesuré la distance entre les deux bulles qui vont coalescer au moment de leur nucléation, le rayon des deux bulles qui vont coalescer juste avant le moment de la coalescence, le rayon de la bulle juste issue de la coalescence, ainsi que le temps nécessaire pour que la bulle issue de la coalescence retrouve une forme sphérique. Enfin, nous avons établi une loi de croissance de la bulle issue de la coalescence.

Les expériences réalisées sur les verres TNPG5 montrent également de la coalescence de bulles, cependant la détermination des paramètres de la coalescence est trop incertaine (si la mise au point ne se trouve pas dans le même plan que celui de la coalescence, on ne peut pas mesurer le rayon de la bulle).

Les paramètres expérimentaux et les résultats sont présentés dans le Tableau IV.5 et la Figure IV.17.

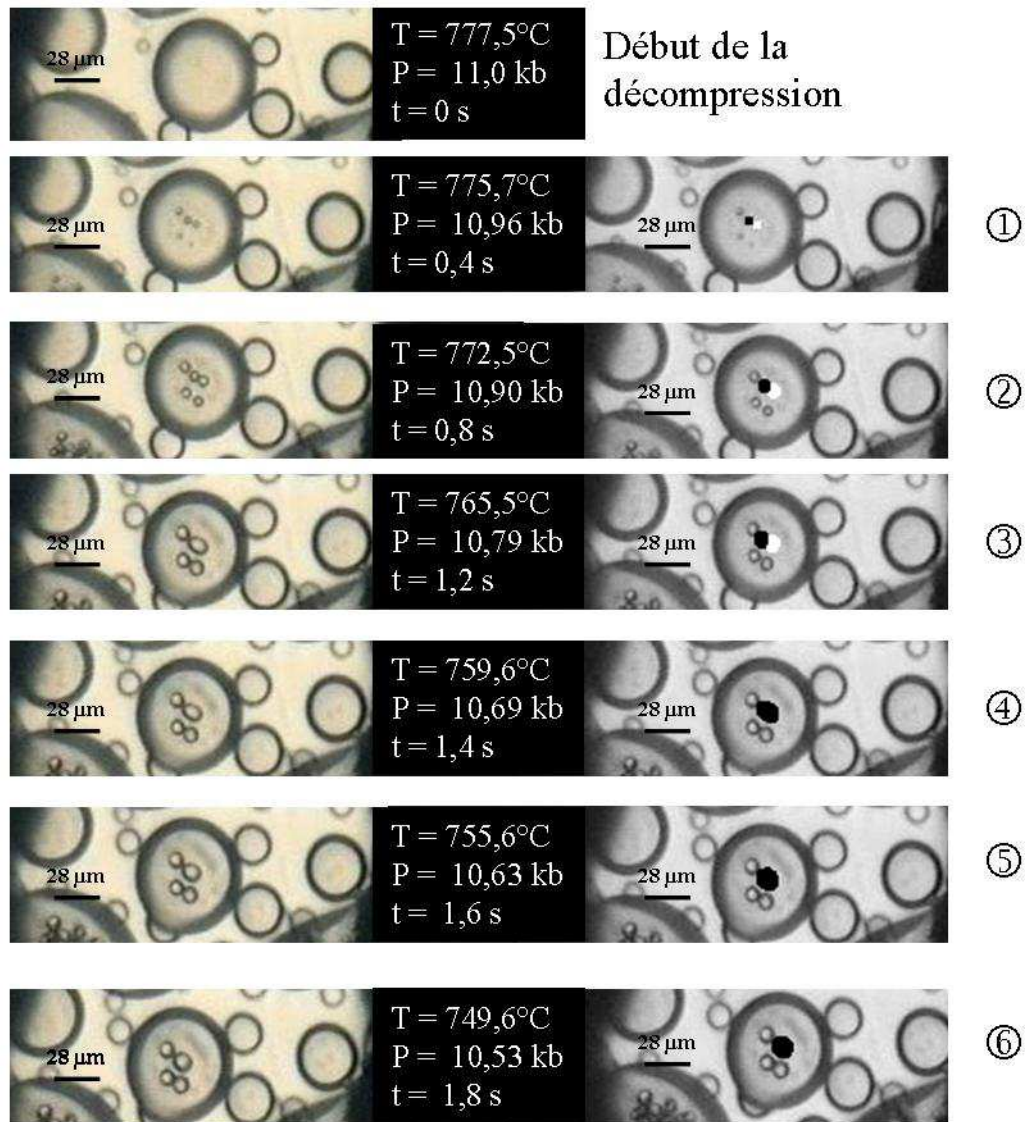
**Tableau IV.5 – Conditions expérimentales et analytiques au cours du processus de coalescence**

EXP		NUCLEATION					COALESCENCE									
Exp n°	N° bulle <sup>1,2,3</sup>	T <sup>4</sup>	P <sup>5</sup>	R <sub>gl</sub> <sup>6</sup>	dnb <sup>7</sup>	d <sup>8</sup>	T <sup>9</sup>	P <sup>10</sup>	log η <sup>11</sup>	Rb <sub>ac</sub> <sup>12</sup>	Rb <sub>c</sub> <sup>13</sup>	dP <sub>c</sub> <sup>14</sup>	dT <sub>c</sub> <sup>15</sup>	dt <sub>c</sub> <sup>16</sup>	Δt <sub>s</sub> <sup>17</sup>	loi coalescence <sup>18</sup>
		°C	kbar	μm	cm <sup>-3</sup>	μm	°C	kbar	Pa.s	μm	μm	bar	°C	s	s	
1	BuA1	743,0	9,6	58	2,72E+08	4	724	9,3	4,6	3,24						
	BuB1	743,0	9,6	58	2,72E+08	4	724	9,3	4,6	3,24						
	BcC1						724	9,3			4,5	300	19	1,6	0,2	0,22ln(t)+4,94
2	BuA1	727,5	11,4	41	7,14E+08	3	687	10,71	4,7	3,34						
	BuB1	727,5	11,4	41	7,14E+08	3	687	10,71	4,7	3,04						
	BcC1						687	10,71			4,2	690	40	2,0	< 0,2	0,89ln(t)+3,29
	BuA2	727,5	11,4	57	4,99E+08	4	673	10,46	4,9	3,99						
	BuB2	727,5	11,4	57	4,99E+08	4	673	10,46	4,9	3,91						
	BcC2						673	10,46			4,8	940	54	2,4	< 0,2	0,12ln(t)+4,57
3	BuA1	727,2	10,5	43	1,26E+09	3	718	10,33	4,5	2,03						
	BuB1	727,2	10,5	43	1,26E+09	3	718	10,33	4,5	2,39						
	BcC1						718	10,33			3,4	168	10	1,0	< 0,2	1,02ln(t)+3,36
	BuA3	727,2	10,5	24	4,26E+09	3	709	10,18	4,6	3,04						
	BuB3	727,2	10,5	24	4,26E+09	3	709	10,18	4,6	2,76						
	BcC3						709	10,18			3,5	318	19	1,4	< 0,2	0,99ln(t)+3,17
	BuA4	727,2	10,5	24	4,26E+09	4	709	10,18	4,6	2,59						
	BuB4	727,2	10,5	24	4,26E+09	4	709	10,18	4,6	2,76						
4	BcC4						709	10,18			3,7	318	19	1,4	0,2	1,04ln(t)+2,93
	BuA1	791,1	8,9	62	nd	5	754	8,34	4,4	3,99						
	BuB1	791,1	8,9	62	nd	5	754	8,34	4,4	4,07						
	BcC1						754	8,34			5,6	532	37	2,2	< 0,2	0,92ln(t)+4,78
	BuA2	780,2	8,7	62	nd	9	684	7,33	5,3	4,03						
	BuB2	780,2	8,7	62	nd	9	684	7,33	5,3	3,74						
	BcC2						684	7,33			4,6	1500	107	3,4	1,2	0,66ln(t)+3,95

EXP		NUCLEATION					COALESCENCE										
Exp n°	N° bulle <sup>1,2,3</sup>	T <sup>4</sup>	P <sup>5</sup>	R <sub>gl</sub> <sup>6</sup>	dnb <sup>7</sup>	d <sup>8</sup>	T <sup>9</sup>	P <sup>10</sup>	log η <sup>11</sup>	Rb <sub>ac</sub> <sup>12</sup>	Rb <sub>c</sub> <sup>13</sup>	dP <sub>c</sub> <sup>14</sup>	dT <sub>c</sub> <sup>15</sup>	dt <sub>c</sub> <sup>16</sup>	Δt <sub>s</sub> <sup>17</sup>	loi coalescence <sup>18</sup>	
		°C	kbar	μm	cm <sup>-3</sup>	μm	°C	kbar	Pa.s	μm	μm	bar	°C	s	s		
5	BuA1	773,7	10,9	36	1,16E+09	4	766	10,16	4	3,39							
	BuB1	773,7	10,9	36	1,16E+09	4	766	10,16	4	3,14							
	BcC1						766	10,16			4,4	161	10	0,6	< 0,2	0,85ln(t)+4,37	
	BuA2	775,7	11,0	27	1,81E+09	5	756	10	4,1	4,07							
	BuB2	775,7	11,0	27	1,81E+09	5	756	10	4,1	4,55							
	BcC2						756	10			5,7	320	20	1,2	0,6	1,08ln(t)+5,26	
	BuA3	775,7	11,0	33	1,74E+09	5	736	9,69	4,4	4,07							
	BuB3	775,7	11,0	33	1,74E+09	5	736	9,69	4,4	3,48							
	BcC3						736	9,69			5,1	633	40	1,8	0,6	0,96ln(t)+4,34	
	BuA4	775,7	11,0	33	1,74E+09	6	725	9,51	4,5	4,92							
	BuB4	775,7	11,0	33	1,74E+09	6	725	9,51	4,5	4,22							
	BcC4						725	9,51			6,1	817	51	2,2	0,7	0,96ln(t)+5,2	
6	BuA1	846,4	12,1	67	nd	8	839	11,99	3,1	4,11							
	BuB1	846,4	12,1	67	nd	8	839	11,99	3,1	4,07							
	BcC1						839	11,99			4,8	110	6,6	0,6	< 0,2	1,42ln(t)+2,94	
	BuA2	848,9	12,2	67	nd	7	838	11,98	3,1	3,14							
	BuB2	848,9	12,2	67	nd	7	838	11,98	3,1	3,48							
	BcC2						838	11,98			4,6	120	7,1	2,6	0,2	0,95ln(t)+2,88	
	BuA3	846,4	12,1	67	nd	6	835	11,93	3,2	4,03							
	BuB3	846,4	12,1	67	nd	6	835	11,93	3,2	4,33							
	BcC3						835	11,93			5,8	170	10,2	3,0	< 0,2	nd	
	BuA4	846,1	12,1	67	nd	7	834	11,92	3,2	4,65							
	BuB4	846,1	12,1	67	nd	7	834	11,92	3,2	4,15							
	BcC4						834	11,92			5,50	180	11,2	3,8	0,2	1,41ln(t)+2,59	

nd : non déterminé

- <sup>1</sup> Bulle unique A qui va coalescer (avec la bulle B)
- <sup>2</sup> Bulle unique B qui va coalescer (avec la bulle A)
- <sup>3</sup> Bulle unique C issue de la coalescence de A et B
- <sup>4</sup> Température au moment de la nucléation
- <sup>5</sup> Pression au moment de la nucléation, calculée d'après Saul & Wagner (1989)
- <sup>6</sup> Rayon du globule de liquide silicaté
- <sup>7</sup> Densité numérique de bulles
- <sup>8</sup> Distance entre les deux bulles au moment de la nucléation
- <sup>9</sup> Température au moment de la coalescence
- <sup>10</sup> Pression au moment de la coalescence, calculée d'après Saul & Wagner (1989)
- <sup>11</sup> Log de la viscosité, calculée d'après Schulze *et al.* (1996)
- <sup>12</sup> Rayon de la bulle au moment de la coalescence
- <sup>13</sup> Rayon de la bulle coalescée
- <sup>14</sup> Baisse de pression entre le début de la décompression et la coalescence
- <sup>15</sup> Baisse de température entre le début de la décompression et la coalescence
- <sup>16</sup> Temps entre le début de la décompression et la coalescence
- <sup>17</sup> Temps nécessaire pour que la bulle coalescée retrouve une forme sphérique
- <sup>18</sup> Loi de croissance de la bulle coalescée, d'après la mesure des rayons en fonction du temps

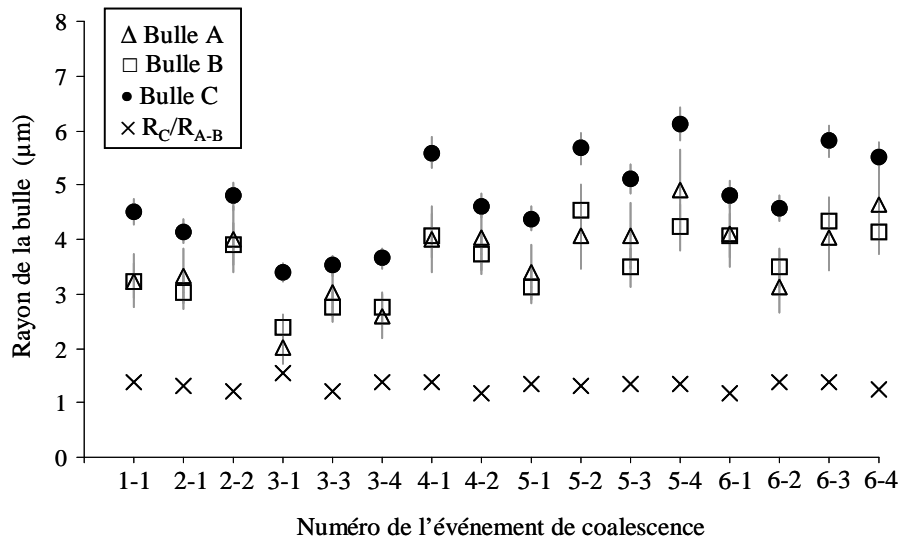


**Figure IV.17 – Observation du processus de coalescence en pression et en température, pour l'exp5 (HPG8)** – à gauche, les images extraites du film de l'expérience, à droite, les images de mesures des aires de bulles

① Nucléation des deux bulles qui vont coalescer ; ②, ③ Croissance des deux bulles qui vont coalescer ; ④ Coalescence des deux bulles ; ⑤, ⑥ Croissance de la bulle issue de la coalescence

### B.3.2. Rayons des bulles

Pour chacun des événements de coalescence, les rayons moyens des deux bulles A et B ainsi que le rayon de la bulle C après la coalescence sont mesurés. Les bulles issues de la coalescence ont un rayon toujours plus élevé que celui des deux bulles dont elles sont issues, à savoir  $1,32 \pm 0,09$  en moyenne pour les 16 événements de coalescence (Figure IV.18).

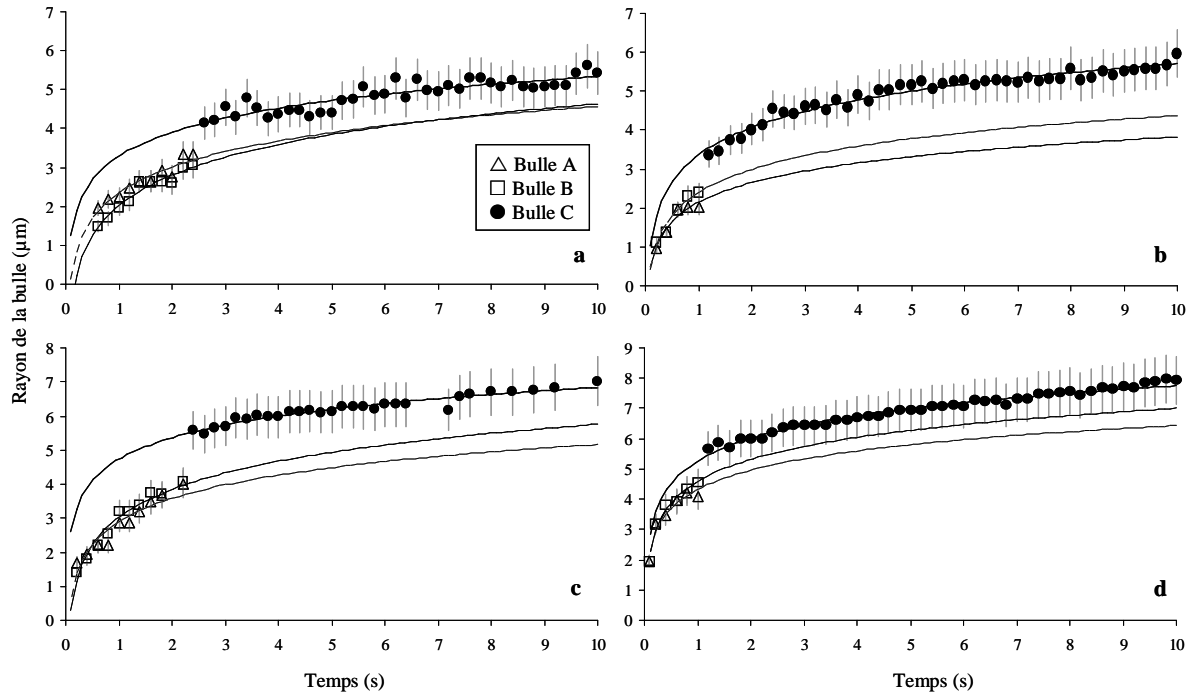


**Figure IV.18 – Rayons des deux bulles juste avant (symboles blancs) et après (symboles noirs) la coalescence**

### B.3.3. Lois de croissance

Nous avons déterminé les lois de croissance des deux bulles avant leur coalescence (bulles A et B), ainsi que la loi de croissance de la bulle issue de cette coalescence (bulle C). Les lois de croissance des bulles A et B sont donc extrapolées après la coalescence, comme si leur croissance en tant que bulle unique avait eu lieu, alors que la loi de croissance de la bulle coalescée est extrapolée pour les temps avant la coalescence. Toutes les lois de croissance des bulles A, B et C sont de type  $R = A \ln(t) + B$ , comme les lois de croissance des bulles uniques (Figure IV.19).





**Figure IV.19 – Lois de croissance des bulles A, B et C pour les expériences 2-1 (a), 3-1 (b), 4-1 (c) et 5-2 (d)**

Afin de comparer les lois de croissance des bulles dites uniques de celles des bulles issues d'une coalescence, nous choisissons, si possible, deux bulles qui croissent dans des conditions similaires : dans le même globule de liquide silicaté, et à équidistance de la paroi du globule. Les rayons de la bulle unique et celui de la bulle coalescée sont soit identiques (exp2-1, Figure IV.20), soit la bulle unique a un rayon final supérieur à celui de la bulle coalescée (exp1-1, exp3-3, Figure IV.21) ; mais dans la majorité des cas, le rayon final de la bulle unique est inférieur à celui de la bulle coalescée (exp4-1, exp5-2, exp5-3, exp5-4, Figure IV.22).

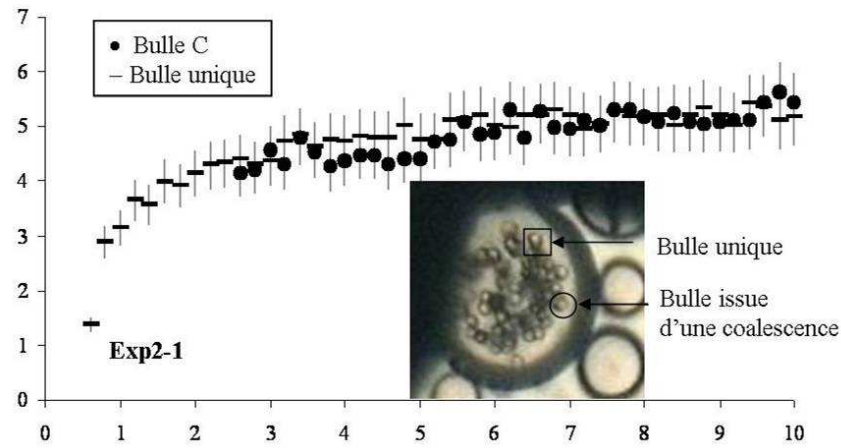


Figure IV.20 – Loi de croissance d'une bulle unique et d'une bulle coalescée dans le cas où les deux bulles ont une taille finale équivalente

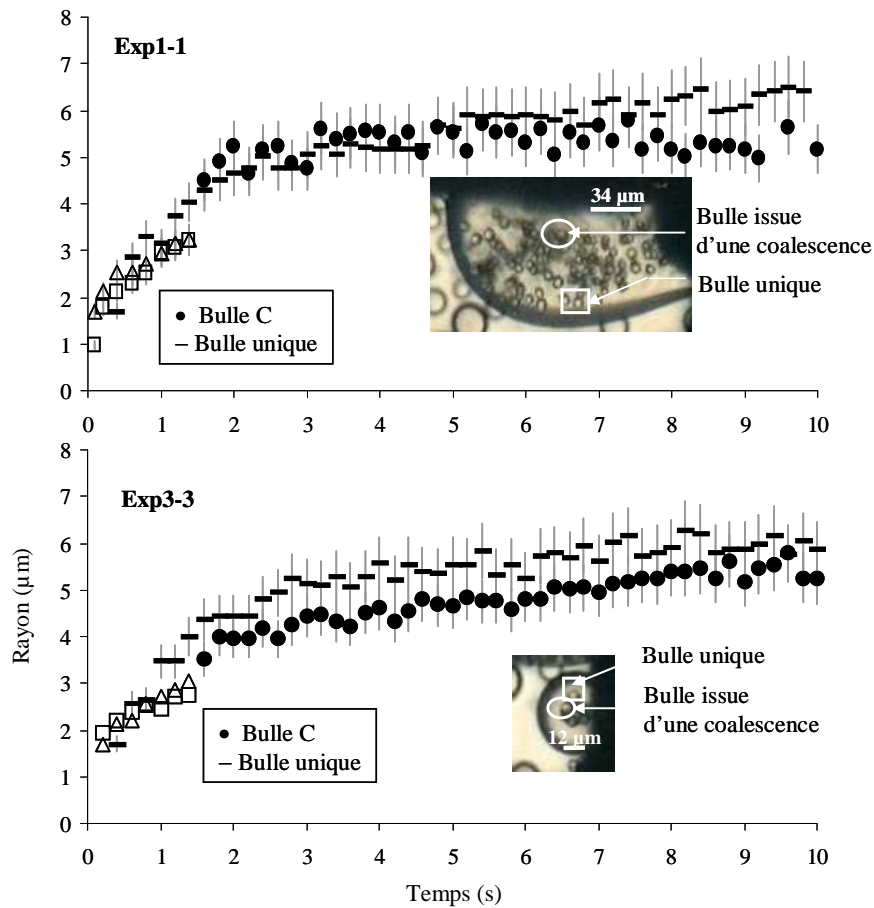


Figure IV.21 – Lois de croissance des bulles uniques et des bulles coalescées, dans le cas où la bulle unique a un rayon final supérieur à celui de la bulle coalescée

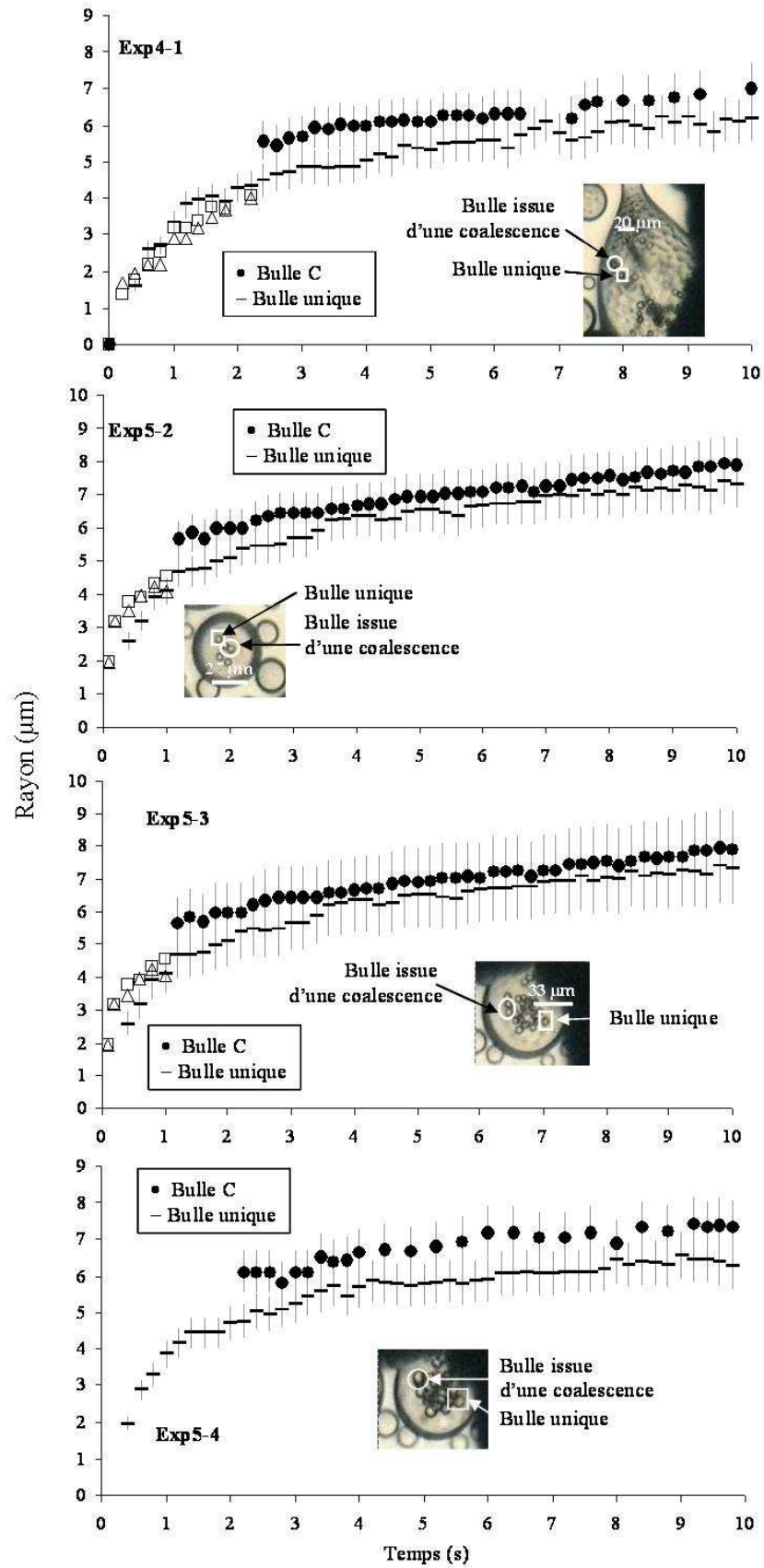
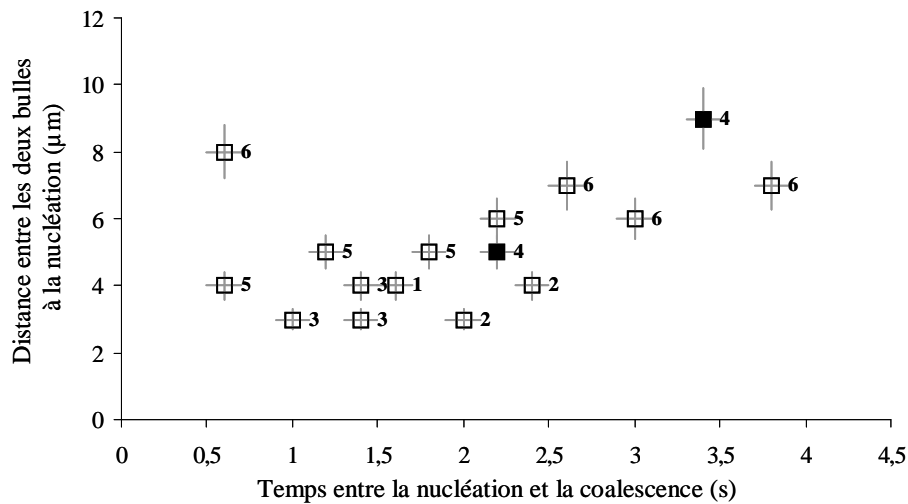


Figure IV.22 – Lois de croissance d'une bulle unique et d'une bulle coalescée dans le cas où la taille finale de la bulle unique est inférieure à celle de la bulle coalescée

### B.3.4. Cinétique de la coalescence

Lorsque nous observons et mesurons les rayons des deux bulles qui vont coalescer, nous nous assurons que les deux bulles suivies sont situées dans un même plan vertical, donc que la mise au point est strictement la même pour les deux bulles.

Nous avons ainsi mesuré la distance entre les deux bulles qui vont coalescer, au moment de la nucléation. Cette distance varie de 3  $\mu\text{m}$  (exp2, exp3) à 9  $\mu\text{m}$  (exp4). On constate que le temps entre la nucléation et la coalescence est relativement bien relié à la distance entre les deux bulles à la nucléation, pour une taille de globule de liquide silicaté variant de 24  $\mu\text{m}$  à 67  $\mu\text{m}$  (Figure IV.23). Ainsi, pour l'exp5 par exemple, la distance entre les deux bulles à la nucléation est de 4  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  et 6  $\mu\text{m}$  pour les événements de coalescence 1, 2, 3 et 4 respectivement. Le temps nécessaire à la coalescence passe de 0,6 s à 2,2 s pour ces quatre événements.



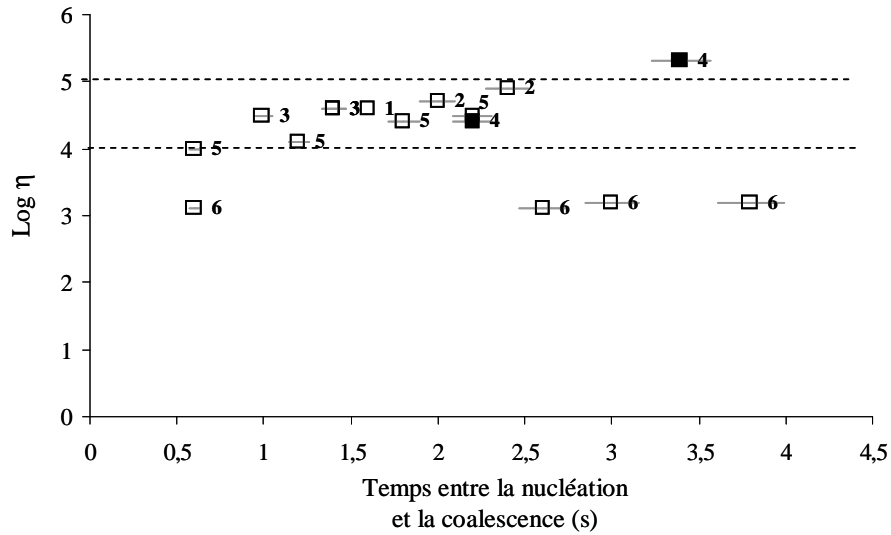
**Figure IV.23 – Distance entre les deux bulles de départ en fonction du temps nécessaire à la coalescence pour les expériences avec HPG8**

[étiquette = numéro d'expérience ; symboles blancs = nucléation homogène ; symboles noirs = nucléation sur site]

On remarque que pour la plupart des expériences, le temps nécessaire à la coalescence est également directement lié à la viscosité du liquide silicaté au moment de la coalescence (Figure IV.24). On constate que pour des viscosités supérieures à  $10^5$  Pa.s, on n'observe plus de coalescence de bulles alors que la fin de croissance des bulles intervient pour des viscosités de  $10^{7-8}$  Pa.s.

Une des conditions nécessaires à la coalescence est par conséquent une viscosité de liquide silicaté inférieure à  $10^5$  Pa.s. De plus, pour une expérience donnée, le processus de

coalescence s'observe dans un intervalle de viscosité du melt allant de 0,1 (exp3, exp6) à 0,9 (exp4) unités log.



**Figure IV.24 – Temps entre la nucléation et la coalescence en fonction de la viscosité au moment de la coalescence**

[étiquette = numéro d'expérience ; symboles blancs = nucléation homogène ;  
symboles noirs = nucléation sur site]

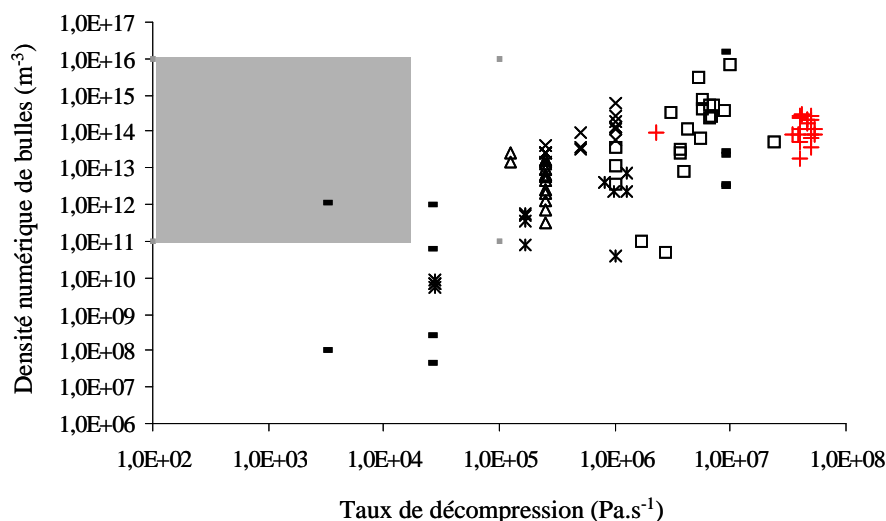
## B.4. Conclusions

Nous avons vu qu'au cours des expériences de décompression réalisées en CED Bassett hydrothermale, deux types de nucléation ont été observés. Une nucléation dite homogène, au milieu des globules silicatés en suspension dans la cellule ; et une nucléation sur site lorsque les globules de liquide silicaté touchent l'une des faces du diamant de l'enclume. Cependant, cette nucléation sur site, qui a lieu à l'interface globule de liquide silicaté/diamant, ne permet pas de suivre une bulle d'eau de sa nucléation à la fin de sa croissance (hors champ de mise au point, limites entre les phases difficiles à caractériser). Au cours de cet événement de nucléation sur site ou juste après apparaissent des bulles correspondant à un événement de nucléation homogène (bulles au cœur des globules de liquide silicaté ; dnb comparables à celle de la nucléation homogène), mais retardée par rapport aux expériences où seule de la nucléation homogène se produit ( $\Delta t_n$  supérieurs à ceux de la nucléation homogène des expériences avec HPG8) du fait de la première nucléation sur les faces du diamant.

Les différentes expériences réalisées ne semblent pas montrer une influence significative du taux de décompression (variation de 0,023 à 0,54 kbar.s<sup>-1</sup>) sur la pression de nucléation.

Nous avons déterminé pour notre configuration expérimentale une taille critique de globule de liquide silicaté ( $R < 30\text{-}35\text{ }\mu\text{m}$ ) en dessous de laquelle la diffusion de l'eau vers le milieu environnant influence la nucléation. Au-delà d'un rayon de 30-35  $\mu\text{m}$ , les paramètres de la nucléation (pression, densité numérique de bulles) ne sont pas influencés par la perte en eau, la densité numérique de bulles mesurée est de l'ordre de  $8.10^7$  à  $8.10^9\text{ cm}^{-3}$ .

Il semblerait que la densité numérique de bulles soit dépendante du taux de décompression, en accord avec les données de la littérature (Figure IV.25). Nos données sont en marge de celles des expériences de la littérature, mais il faut rappeler ici que nous réalisons des taux de décompression plus rapides que pour les autres expériences et que nous avons des conditions P-T-X différentes des autres études, notamment des fortes pressions et des fortes teneurs en eau. Néanmoins l'exp6 (croix rouge isolée dans la Figure IV.25), réalisée avec un taux de décompression manuellement contrôlé, plus lent, présente des dnb tout à fait en accord avec les données de la littérature.



**Figure IV.25 – Densité numérique de bulles en fonction du taux de décompression**

[■ Ponces naturelles ; × Gardner *et al.* (1999) ; △ Gardner *et al.* (2000) ; - Mangan & Sisson (2000) ; □ Mourtada-Bonnefoi & Laporte (2002) ; ★ Mourtada-Bonnefoi & Laporte (2004) ; + cette étude]

Ceci confirme que le processus de vésiculation n'est pas significativement perturbé par le fait que le volume total de l'échantillon soit petit et donc que la nucléation, la croissance et la coalescence peuvent être étudiés avec une approche expérimentale en cellule à enclumes de diamants.

Nous avons montré que la coalescence a lieu dans la majorité des expériences en proportion relativement faible, de 22% au maximum. Le processus de coalescence semble être la conséquence d'une faible distance entre les deux bulles (3-9  $\mu\text{m}$ ) et d'une gamme de viscosité du liquide silicaté inférieure à  $10^5$  Pa.s. Le phénomène de coalescence par collision (Lovejoy *et al.*, 2004) est envisageable étant donnée la faible viscosité du liquide silicaté initiale ( $\sim 10^3$  Pa.s), mais n'a pas été observé de manière concluante. Il semblerait plutôt que les bulles soient relativement statiques par rapport au liquide silicaté.

Enfin, nous avons établi des lois de croissance de bulles en fonction du logarithme du temps, quelle que soit la composition chimique du verre de départ, pour des bulles uniques (en accord avec les résultats de Martel & Bureau, 2001) ou des bulles issues d'une coalescence. Nos lois de croissance de bulles ne peuvent pas être comparées aux modèles théoriques ou analytiques existants, car tous ces modèles sont isothermes. Pour la même raison elles ne peuvent être comparées avec le cas naturel. C'est pour cette raison que nous avons imaginé une approche expérimentale différente plus proche du cas réel. Nous avons ainsi réalisé des

expériences de décompression dans un autoclave à chauffage interne transparent, permettant l'observation *in situ* d'expériences de décompressions à température constante, dans des conditions P-T-X directement comparables aux modèles théoriques et applicables aux conditions naturelles.





---

## **Chapitre V**

# **Etude in situ du dégazage d'un magma rhyolitique en décompression et T constante**

---

## **A. Stratégies expérimentales adoptées en autoclave à chauffage interne transparent**

### **A.1. Synthèse des produits de départ**

#### **A.1.1. Choix des compositions des matériaux de départ**

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent (section IV.A.1), nous avons choisi un verre de départ synthétique, analogue de magmas réels, de composition chimique simplifiée à 4 éléments et la plus proche possible des compositions magmatiques naturelles que l'on souhaite étudier, dans notre cas des verres rhyolitique de type Montagne Pelée. Pour les expériences en ACIT, seule la composition chimique HPG8 a été utilisée (voir Tableau IV.1).

Les propriétés de HPG8 anhydre et hydraté ont été largement étudiées. On peut ainsi citer la solubilité de l'eau dans HPG8 en fonction de la pression et de la température (Holtz *et al.*, 1992 ; 1995), la diffusion de l'eau dans HPG8 (Nowak & Behrens, 1997), la densité de HPG8 en fonction de la teneur en eau (Richet *et al.*, 2000), la viscosité de HPG8 en fonction de la température et de la teneur en eau (Hess & Dingwell, 1996), de la pression (Schulze *et al.*, 1996) ou la tension de surface (Bagdassarov *et al.*, 2000).

#### **A.1.2. Synthèse du verre initial**

La synthèse du verre HPG8 a été réalisée par SCHOTT AG (Allemagne) à partir d'un mélange de poudres d'oxydes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , + carbonates de K et Na), chauffé à 1700°C pendant 2h, à pression ambiante, puis trempé avec une vitesse de refroidissement contrôlée. Pour les expériences en ACIT, des cylindres sont forés dans le bloc de verre massif, d'un diamètre égal à celui de la chambre à échantillons, soient 3 et 4 mm.

#### **A.1.3. Hydratation du verre**

##### ***A.1.3.1. Conditions d'hydratation des verres***

Pour étudier la nucléation et la croissance des bulles d'eau dans un verre silicaté au cours d'une décompression, nous avons très légèrement sous-saturé en eau le verre HPG8 aux conditions P et T initiales des expériences de décompression. En effet, il faut éviter d'être en sursaturation afin de ne pas produire de bulles de départ (avant décompression), qui peuvent

influencer la nucléation et la croissance des bulles (Gardner *et al.*, 1999). Comme on cherche à simuler le dégazage dans le conduit volcanique, il faut travailler à des pressions inférieures à celles déterminées pour les conditions pré-éruptives des volcans siliceux, à savoir des pressions inférieures à 2-3 kbar.

Nous avons donc choisi de réaliser des expériences de décompression à une pression initiale d'environ 3 kbar et pour une température moyenne de 900°C, conditions P-T qui vont déterminer les teneurs en eau initiales des cylindres de verres.

Plusieurs séries d'hydratation ont été réalisées à 3 kbar et 1200°C dans un autoclave à chauffage interne (ISTO, Orléans). L'examen des diagrammes de phases de HPG8 montre qu'il n'y a pas de cristallisation du verre dans ces conditions. La température de 1200°C permet de réduire le temps nécessaire à la diffusion de l'eau (Nowak & Behrens, 1997 ; Zhang & Behrens, 2000) et par conséquent la durée de l'expérience d'hydratation. Les lois de solubilité de l'eau pour HPG8 (Zhang, 1999) permettent de calculer une teneur de saturation en eau de 6,7 %pds.

Pour l'hydratation d'un cylindre de verre de diamètre 3 mm, de longueur 15 mm et pour une hydratation à 6,7 %pds d'eau, le modèle de Nowak & Behrens (1997) indique une durée de 4 jours nécessaires pour une hydratation homogène, tandis que le modèle de Zhang & Behrens (2000) permet de déterminer une durée de 5 jours. Par conséquent, pour assurer une hydratation totale et homogène tout le long des cylindres, nous avons hydraté les cylindres sur une durée de 6 à 7 jours suivant les séries.

#### ***A.1.3.2. Préparation des capsules***

Les cylindres de verre d'environ 3 cm de longueur sont placés dans des capsules métalliques en Pt (point de fusion 1770°C). La masse d'eau introduite est calculée en fonction de la teneur finale d'eau voulue dans l'échantillon et de la masse du cylindre de verre introduite dans la capsule. Pour éviter la diffusion de l'eau en dehors de la capsule pendant l'hydratation, les capsules sont scellées à chaque extrémité grâce à deux soudures effectuées par arc électrique à l'aide d'un pinceau de graphite. La deuxième soudure est effectuée pendant que la capsule de Pt est maintenue dans de l'azote liquide. L'eau est alors présente à l'état de glace, empêchant toute perte d'eau pendant la soudure.

Afin de vérifier que l'eau introduite dans les capsules n'a pas été perdue, la capsule est pesée avant et après la soudure, puis après un passage de quelques heures dans une étuve à 100°C.

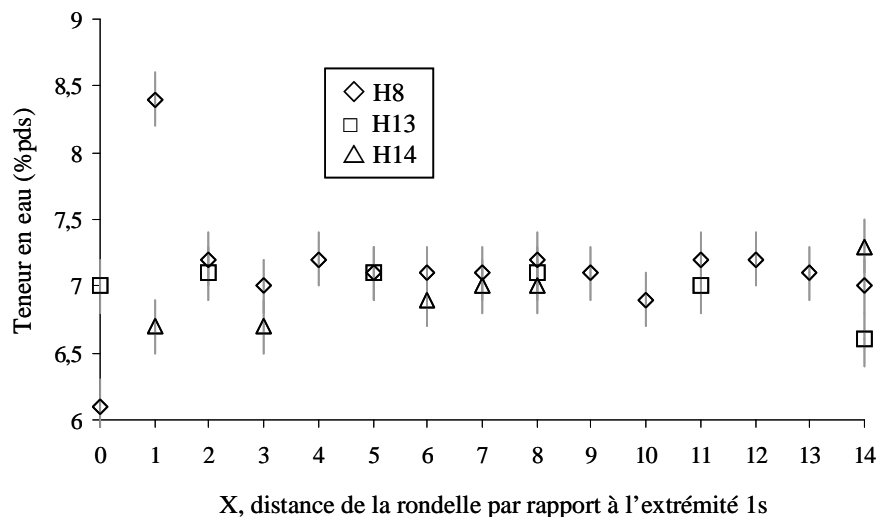
### A.1.3.3. Caractérisation des verres de départ

La teneur en eau des cylindres de verres a été caractérisée, tout d'abord pour vérifier l'homogénéité de l'hydratation mais également pour connaître parfaitement la teneur en eau initiale du verre avant les expériences de décompression.

Pour cela, chaque cylindre de verre hydraté est découpé en fines rondelles (épaisseur allant de 100 à 1500  $\mu\text{m}$ ). Les rondelles extrêmes des cylindres sont analysées par Titration Karl Fischer (KFT) quand cela a été possible ou par Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR). Lors des analyses par FTIR, pour les échantillons riches en eau ( $\sim 7$  %pds), nous avons utilisé l'absorbance des pics secondaires de l'eau (4500 et 5230  $\text{cm}^{-1}$ ), car le pic de l'eau totale (3550  $\text{cm}^{-1}$ ) est largement sursaturé (voir chapitre III.B pour la méthodologie).

Les données sont présentées dans le Tableau V.1.

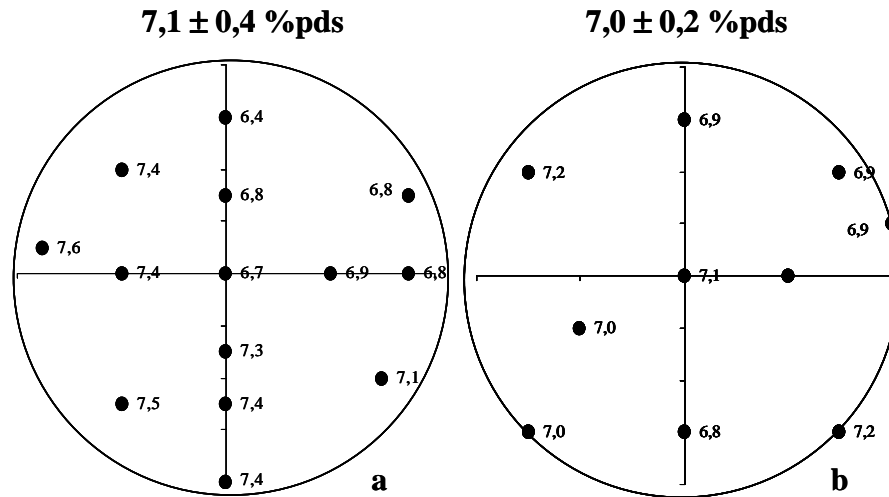
Nous cherchons à vérifier que la teneur en eau du verre du côté de la capsule où l'eau a été introduite (soudure 1s) est la même que celle du côté opposé de la capsule. Si l'on appelle X la distance de la rondelle considérée par rapport à l'extrémité 1s de la capsule, la Figure V.1 montre que les variations mesurées sont incluses dans l'erreur analytique sur la mesure et que par conséquent, les échantillons ont bien été hydratés de manière homogène à  $7,0 \pm 0,5$  %pds. Les valeurs suspectes de 8,4 et 6,1 %pds de l'échantillon H8 semblent plutôt liées à une erreur analytique qu'à une réelle hétérogénéité en eau.



**Figure V.1 – Teneurs en eau mesurées par FTIR tout le long d'une capsule**

Nous avons également vérifié l'homogénéité de l'hydratation sur les sections circulaires des rondelles de verre (Figure V.2). Pour toutes les rondelles analysées de cette façon, on observe

des teneurs variables en eau, pouvant aller de 6,4 %pds à 7,6 %pds par exemple dans le cas de l'échantillon H7.17 (Figure V.2.a). Ces teneurs en eau variables ne montrent pas de variation systématique, comme par exemple le cœur plus enrichi que les bords ou vice versa. La teneur en eau mesurée par FTIR étant inversement proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon, on peut donc attribuer cette variation de la teneur en eau à la variation de l'épaisseur de la rondelle de verre (double-polis réalisés manuellement).



**Figure V.2 – Teneurs en eau des rondelles de verre H7.17 (a) et H8.7 (b)**

Nous utiliserons donc la teneur en eau moyenne pour chaque rondelle. Pour les rondelles dont la teneur en eau n'a pas été analysée, on supposera une teneur en eau initiale de l'ordre de 7 %pds, ce qui est une moyenne de toutes les rondelles analysées (voir Figure V.1 et Tableau V.1).

**Tableau V.1 – Teneurs en eau dans les verres de départ, mesurées par KFT et FTIR, le long des cylindres de verre**

X	Capsule H1		Capsule H2		Capsule H3		Capsule H6		Capsule H7	
	nom rondelle	H <sub>2</sub> O %pds	nom rondelle	H <sub>2</sub> O %pds	nom rondelle	H <sub>2</sub> O %pds	nom rondelle	H <sub>2</sub> O %pds	nom rondelle	H <sub>2</sub> O %pds
0	<b>1.1</b>	<b>6,1 ± 0,1</b>								
1							6.3	8,6 ± 1,2		
2			2.4	7,1 ± 0,1						
3										
4									7.17	7,1 ± 0,4
5										
6			2.8	6,4 ± 0,1						
7					3.6	6,4 ± 0,1			7.16	6,9 ± 0,4
8			2.13	6,2 ± 0,3						
9										
10			2.14	8,2 ± 1,4	3.15	7,5 ± 1,1			7.14	6,2 ± 0,6
11			2.16	6,9 ± 0,1	3.16	6,4 ± 0,1	<b>6.15</b>	<b>6,3 ± 0,1</b>	7.13	
12			2.17	6,4 ± 0,1					7.5	6,7 ± 0,6
13										
14	<b>1.2</b>	<b>6,0 ± 0,1</b>								

Tableau V.1 (suite)

X	Capsule H8		Capsule H13		Capsule H14		Capsule H15		Capsule H16	
	nom rondelle	H <sub>2</sub> O %pds	nom rondelle	H <sub>2</sub> O %pds	nom rondelle	H <sub>2</sub> O %pds	nom rondelle	H <sub>2</sub> O %pds	nom rondelle	H <sub>2</sub> O %pds
0	<b>8.1</b>	<b>6,1 ± 0,1</b>	13.1	7,0 ± 0,1			15.1	6,7 ± 0,2	16.1	6,2 ± 0,6
1	8.22	8,4 ± 0,8			14.4	6,7 ± 0,1				
2	8.21	7,2 ± 0,3	13.4	7,1 ± 0,7			15.3	6,9 ± 0,4		
3	8.20	7,0 ± 0,3			14.5	6,7 ± 0,3	15.4	6,8 ± 0,2		
4	8.19	7,2 ± 0,3								
5	8.18	7,1 ± 0,2	13.5	7,1 ± 0,2			15.6	6,9 ± 0,1		
6	8.17	7,1 ± 0,3			14.8	6,9 ± 0,1				
7	8.16	7,1 ± 0,1			14.9	7,0 ± 0,1				
8	8.15	7,2 ± 0,2	13.7	7,1 ± 0,1	14.10	7,0 ± 0,1				
9	8.14	7,1 ± 0,1								
10	8.13	6,9 ± 0,4								
11	8.10	7,2 ± 0,2	13.8	7,0 ± 0,3					16.4	7,0 ± 0,1
12	8.9	7,2 ± 0,3								
13	8.8	7,1 ± 0,1								
14	8.7	7,0 ± 0,1	13.2	6,6 ± 0,4	14.2	7,3 ± 0,1	15.2	6,8 ± 0,1	16.2	6,9 ± 0,3

En gras : analyses par KFT sinon analyses par FTIR. Les teneurs en eau sont des moyennes de plusieurs analyses, l'incertitude correspondant à l'écart à la moyenne sur toutes les données (cette erreur est en général supérieure à l'incertitude que l'on peut calculer par la propagation des erreurs lors du calcul de la teneur en eau)

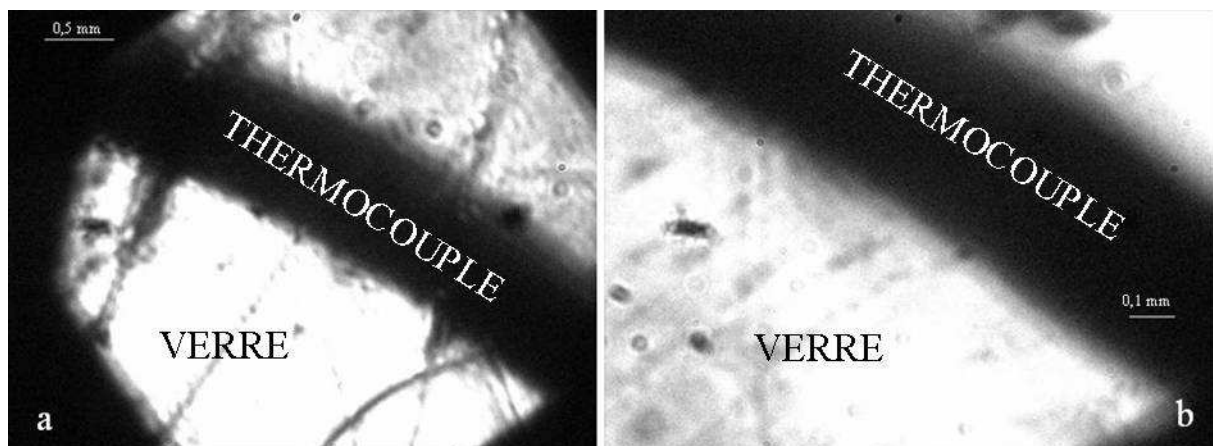
X = distance par rapport au bord du cylindre de verre, du côté où l'eau a été introduite



## A.2. Les expériences de décompression en autoclave à chauffage interne transparent

### A.2.1. Montage expérimental

Les expériences de décompression réalisées dans l'ACIT sont observées en temps réel, en pression et en température, à l'aide d'un objectif équipé d'un zoom variable (0,7x à 4,2x), qui permet de visualiser la totalité de la chambre à échantillon, soit un champ de 4 mm (Figure V.3.a) ou de se focaliser sur le centre de la chambre à échantillons, au cœur de la rondelle de verre, avec un champ d'environ 1,2 mm (Figure V.3.b). A cause de la grande distance de travail entre l'échantillon et l'objectif, l'observation n'est pas très précise. De plus, l'observation dans la chambre à échantillons est gênée par le thermocouple (trait noir sur la Figure V.3), qui est placé directement sur le barreau de saphir inférieur proche de la rondelle de verre (voir chapitre II, Figure II.8).



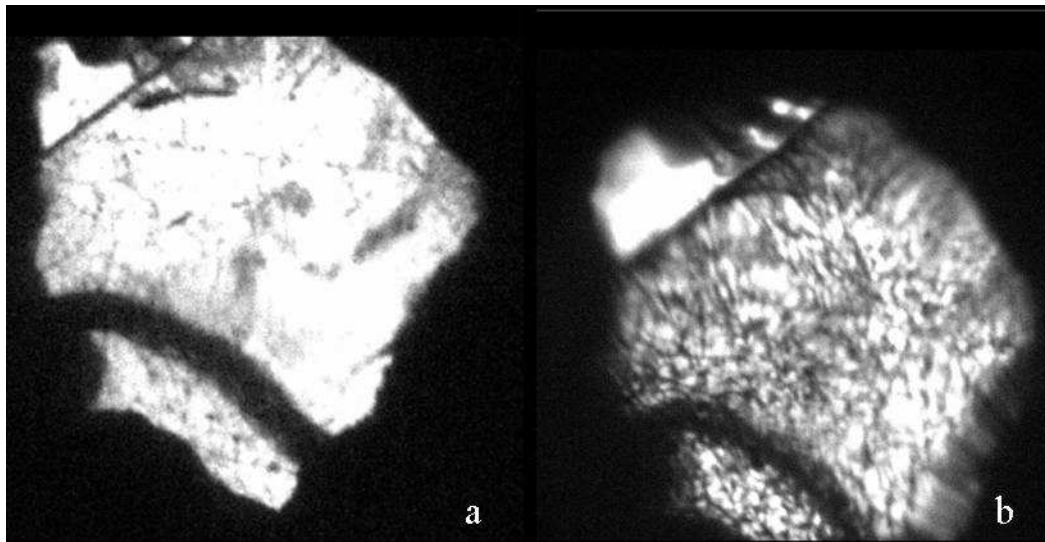
**Figure V.3 – La chambre à échantillons de l'autoclave transparent en P et T (exp27)**

La configuration de la chambre à échantillons dans l'ACIT nécessite d'avoir des rondelles de verre d'un diamètre maximal de 4 mm et d'une épaisseur variant de 100 à 1000  $\mu\text{m}$ , double polies pour éviter la réflexion de la lumière qui gênerait l'observation.

La rondelle de verre est placée entre deux fenêtres de diamant qui, du fait de leur transparence, permet l'observation de l'échantillon. De plus, aux conditions P-T de l'expérience (3 kbar, 900°C), le diamant est inerte, il isole donc la rondelle de verre de la fenêtre saphir qui pourrait réagir avec le verre silicaté fondu.

### A.2.2. Protocole expérimental

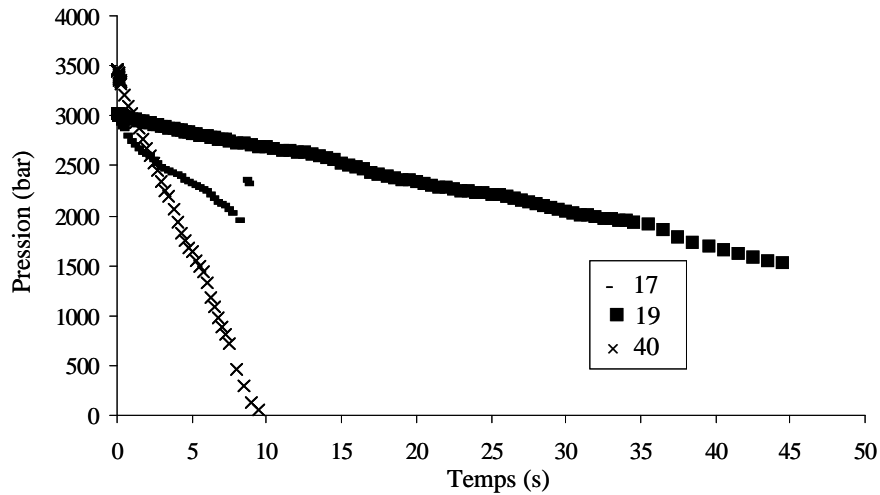
Les expériences de décompression sont réalisées à une pression de 3 kbar et une température moyenne de 900°C. Cependant 6 expériences ont été réalisées pour une température inférieure à 900°C, variant de 650 à 850°C et 8 expériences ont été réalisées pour une température supérieure à 900°C, variant de 950 à 1100°C. La mise sous pression d'argon se fait grâce au compresseur. La pression à froid est de l'ordre de 1,8 à 2,6 kbar suivant les expériences et atteint 2,8-3,6 kbar à la température d'équilibre précédant la décompression. Les premiers cycles de montée en température ont été réalisés manuellement, sans régulateur de température. Ensuite, différentes vitesses de chauffe ont été testées, de 50°C.min<sup>-1</sup> à 127°C.min<sup>-1</sup>. La vitesse de chauffe doit être la plus rapide possible pour limiter la perte en eau du verre par diffusion (ceci sera discuté dans le chapitre V.B). Cependant, les cycles de chauffe rapide fragilisent énormément les fours. Nous avons ainsi déterminé que le programme de chauffe à 127°C.min<sup>-1</sup> (par paliers, de plus en plus rapides au fur et à mesure que l'on approche les hautes températures) est le plus adapté. Au cours de la chauffe, l'échantillon se craquèle et s'obscurcit (Figure V.4). Lorsque l'on atteint la température voulue pour l'expérience (900°C), on débute l'étape de décompression.



**Figure V.4 – Craquellement du verre silicaté au cours de l'augmentation de la température**

[a] T = 20°C, P = 2,3 kbar ; [b] T = 350°C ; P = 2,7 kbar

L'autoclave est équipé d'une vanne de décompression manuelle, la baisse de la pression se fait de manière continue à l'aide de la vanne de fuite du compresseur (Figure V.5).



**Figure V.5 – Pression en fonction du temps pour différents taux de décompression moyens**

Le taux de décompression moyen d'une expérience est calculé en prenant la moyenne des taux de décompressions instantanés réalisés (toutes les secondes les 15 premières secondes, toutes les 15 secondes jusqu'à 7 minutes, puis toutes les 30 secondes jusqu'à la trempe). Le taux de décompression varie sur un ordre de grandeur, de 0,6 à 7,9 bar.s<sup>-1</sup>. Lorsque la pression de trempe voulue est atteinte, l'alimentation du four est coupée. Le taux de trempe est variable suivant les fours, il va de 180°C.min<sup>-1</sup> (four n°7) à 770°C.min<sup>-1</sup> (four n°5).

## B. Résultats des expériences de décompression

Nous avons réalisé 54 expériences de décompression, à température constante, avec la composition chimique de verre de départ HPG8 (Tableau V.2). Sur ces 54 expériences, 16 ont pu être observées *in situ*.

Comme l'échantillon est directement en contact avec l'argon sous pression au cours de l'expérience, une partie de l'eau dissoute dans le verre de départ diffuse vers le milieu extérieur une fois la température de transition vitreuse passée. De ce fait, il est nécessaire de caractériser ce processus de diffusion afin de définir précisément les teneurs en eau des verres au moment de la nucléation des bulles. La caractérisation de la teneur en eau des échantillons au moment de la nucléation constitue le premier point de cette section.

Nous avons ensuite déterminé *in situ* les pressions de nucléation au cours de la décompression et l'influence de plusieurs paramètres tels que la teneur en eau, la vitesse de décompression et la température sur ces pressions.

Les échantillons trempés récupérés après les expériences ont ensuite été caractérisés texturalement (distribution de taille des bulles, coalescence, teneur en eau des verres). Nous avons étudié plus particulièrement les densités numériques de bulles et l'influence de la teneur en eau, la vitesse de décompression et la température.

Il est important de noter que l'étude des pressions de nucléation et des densités numériques de bulles est rendue difficile par le nombre de paramètres influençant les expériences. En effet, nous avons réalisé les expériences à partir de rondelles d'épaisseurs différentes, donc de teneurs en eau initiale différentes, avec des taux de décompression différents, à des températures différentes. De plus, pour l'étude des densités numériques de bulles, il y a une coalescence importante qui perturbe l'état initial de la nucléation. Il apparaît donc crucial de comparer les expériences en individualisant les variables, ce qui dans certains cas, nous impose de n'utiliser que quelques expériences sur les 54 réalisées.

**Tableau V.2 – Tableau récapitulatif des 54 expériences de décompression**

exp n°	Echantillon		Expérience					
	Ech n°	Four <sup>1</sup>	e <sub>i</sub> <sup>2</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>i</sub> <sup>3</sup>	T <sub>d</sub> <sup>4</sup>	P <sub>d</sub> <sup>5</sup>	dP/dt <sup>6</sup>	P <sub>t</sub> <sup>6</sup>
			µm	%pds	°C	bar	bar.s <sup>-1</sup>	bar
1	H1.4	1	nd	nd	900	2920	nd	nd
2	H7.3	ISTO	62	nd	900	3000	1,00	1500
3	H6.3	3	64	nd	900	3034	3,17	2300
4	H3.8	1	100	nd	1100	2608	nd	nd
5	H6.7	ISTO	105	nd	900	3000	nd	1500
6	H7.19	2	113	nd	900	2883	0,60	1500
7	H6.12	4	167	nd	900	2881	0,75	1500
8	H3.16	2	180	6,4	900	3196	3,12	2050
9	H3.15	2	190	7,5	900	2724	2,83	500
10	H7.17	5	199	7,1	900	3356	2,03	500
11	H7.15	5	200	nd	900	3016	1,63	250
12	H2.14	1	210	8,2	700	3065	4,72	nd
13	H2.13	2	212	6,2	900	2985	2,00	1500
14	H2.5	1	230	nd	1050	2842	3,57	nd
15	H1.6	1	230	nd	1050	3004	3,55	1
16	H7.4	4	242	nd	900	2961	0,92	1500
17	H8.22	5	244	8,4	900	3037	1,55	500
18	H8.4	5	265	nd	750	3029	1,23	500
19	H6.4	4	270	nd	900	3017	0,58	1500
20	H2.3	1	275	nd	650	nd	nd	nd
21	H6.9	4	294	nd	900	2904	0,62	1500
22	H7.9	5	294	nd	800	2951	0,70	500
23	H8.14	5	302	7,1	900	3311	2,23	40
24	H3.6	2	307	6,4	900	2885	7,90	2885
25	H8.16	7	308	7,1	900	3368	0,70	250
26	H8.7	7	310	nd	900	3421	2,98	40
27	H8.18	7	310	7,1	900	3459	6,97	2600
28	H8.13	7	313	6,9	900	3403	3,80	40

exp n°	Echantillon		Expérience					
	Ech n°	Four <sup>1</sup>	e <sub>i</sub> <sup>2</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>i</sub> <sup>3</sup>	T <sub>d</sub> <sup>4</sup>	P <sub>d</sub> <sup>5</sup>	dP/dt <sup>6</sup>	P <sub>t</sub> <sup>7</sup>
			µm	%pds	°C	bar	bar.s <sup>-1</sup>	bar
29	H8.8	7	315	7,1	900	3416	3,40	42
30	H8.20	8	324	7,0	900	3494	7,47	40
31	H8.19	7	341	7,2	900	3396	2,80	250
32	H2.4	2	350	7,1	900	3044	0,87	1750
33	H6.5	3	350	nd	850	2945	0,83	1500
34	H8.17	5	358	7,1	900	3368	2,37	1000
35	H8.9	5	359	7,2	900	3322	2,45	40
36	H2.17	2	365	6,4	900	2984	1,85	1500
37	H2.16	2	390	6,9	950	3105	3,60	1350
38	H15.1	9	445	6,7	900	3483	3,52	40
39	H14.4	9	452	6,7	900	3539	4,18	40
40	H15.2	9	468	6,8	900	3610	3,42	40
41	H1.5	1	475	nd	1000	3016	1,67	500
42	H16.4	9	476	7,0	900	3418	2,32	40
43	H8.10	7	501	7,2	900	3147	4,22	500
44	H15.3	9	515	6,9	900	3471	7,10	40
45	H13.10	9	604	nd	900	3629	2,87	1050
46	H14.10	9	618	7,0	800	3507	3,48	200
47	H2.7	ISTO	640	nd	900	3000	1,00	1500
48	H14.9	9	645	7,0	900	3491	3,65	40
49	H14.8	9	645	nd	900	3560	0,00	3380
50	H13.5	9	650	7,1	950	3598	3,15	40
51	H13.8	9	659	7,0	1000	3460	3,98	40
52	H2.2	1	675	nd	1050	3085	2,33	nd
53	H14.6	9	789	nd	900	3614	4,02	40
54	H13.7	8	1013	7,1	900	3557	6,48	40

nd : non déterminé

<sup>1</sup> Numéro du four utilisé pour l'expérience

<sup>2</sup> Epaisseur initiale de la rondelle de verre,  $\pm 1 \mu\text{m}$

<sup>3</sup> Teneur en eau initiale de la rondelle de verre (mesurée par FTIR),  $\pm 0,2 \text{ \%pds}$

<sup>4</sup> Température de l'expérience

<sup>5</sup> Pression au moment de la décompression (Pmax)

<sup>6</sup> Taux de décompression

<sup>7</sup> Pression de trempe

## B.1. Teneurs en eau des échantillons avant nucléation

La configuration de la chambre à échantillons dans l'ACIT fait que la rondelle de verre hydraté est directement en contact avec l'argon sous pression. Le temps passé au-delà de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est potentiellement un risque de perte en eau vers le milieu extérieur. Le choix de l'épaisseur initiale de la rondelle est par conséquent un compromis entre une épaisseur suffisamment grande pour que la perte en eau de la rondelle de verre (notamment du cœur) ne soit pas trop importante, et une épaisseur suffisamment fine pour que l'observation des bulles ne soit pas gênée soit par la superposition des bulles, soit par l'expansion volumique de l'échantillon (qui peut in fine provoquer la casse du four).

De manière à pouvoir caractériser le processus de diffusion au sein de l'échantillon, nous avons simulé la diffusion au cours des différentes étapes thermiques de l'expérience.

Chaque expérience de décompression se déroule en trois étapes, au cours desquelles il peut y avoir perte d'eau : pendant la montée en température à partir de la température de transition vitreuse et jusqu'à la température d'expérience, pendant la décompression elle-même, et pendant la trempe (correspondant au temps de refroidissement du four après coupure de l'alimentation électrique).

Pour nos verres contenant initialement 7 %pds d'eau, nous avons déterminé la température de transition vitreuse  $T_g$  d'après Dingwell (1998), établie pour un taux de refroidissement de  $\sim 5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ , légèrement plus élevé que nos expériences. La température de transition vitreuse est égale à  $351^\circ\text{C}$  et augmente avec la perte en eau du verre. Nous avons déterminé un temps appelé  $\tau_{\text{tot}}$ , représentant le temps total au-delà de  $T_g$ , donc le temps pendant lequel le verre est susceptible de perdre de l'eau (Tableau V.3). Suivant les taux de chauffe, les taux de décompression, et les vitesses de trempe, ce temps peut varier de 7 minutes (exp8) à plus de 88 minutes (exp25).

Afin d'estimer la perte en eau par diffusion depuis la rondelle de liquide silicaté vers l'Ar, nous avons tout d'abord calculé des distances caractéristiques de diffusion, en utilisant un modèle de diffusion de l'eau pour des verres rhyolitiques. Nous avons également réalisé des mesures des teneurs en eau par spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) sur

des rondelles de verre d'épaisseur différente décomprimées et trempées et pour lesquelles il n'y a pas eu nucléation de bulles.

### **B.1.1. Calculs de diffusion**

Nous avons calculé des coefficients de diffusion d'après le modèle de diffusion de Zhang & Behrens (2000), applicable aux compositions rhyolitiques, pour une gamme de T de 400 à 1200°C, une gamme de P allant jusqu'à 8,1 kbar et des teneurs en eau de 0,1 %pds à 7,7 %pds. Nous avons déterminé des distances caractéristiques de diffusion suivant la relation  $X = \sqrt{Dt}$  avec D le coefficient de diffusion, t le temps. Les résultats des calculs de diffusion sont présentés dans le Tableau V.3.

#### ***B.1.1.1. Diffusion pendant la montée en température***

Nous avons utilisé plusieurs rampes de montée en température. La distance caractéristique de diffusion pendant cette phase de chauffe a été déterminée en réitérant le calcul du coefficient de diffusion pour des paliers de température de 100°C, à partir de la température de transition vitreuse (351°C), en faisant varier la pression et la durée du palier. La distance caractéristique de diffusion varie de 92 µm pour le taux de chauffe de 50°C.min<sup>-1</sup> (e.g. exp3, exp18, exp22, exp24) à 55-61 µm pour le taux de chauffe de 127°C.min<sup>-1</sup>, qui est le taux de chauffe de la majorité des expériences (Tableau V.3).

#### ***B.1.1.2. Diffusion pendant la décompression***

La perte en eau pendant la décompression a été déterminée en calculant un coefficient de diffusion au fur et à mesure de la décompression, pour une teneur en eau variable, que l'on suppose être celle égale à la solubilité de l'eau (calculée d'après Zhang, 1999), dans les conditions P,T données. La distance caractéristique de diffusion varie de moins de 20 µm (exp49, exp20) à 296 µm (exp25).



**Tableau V.3 – Calculs de diffusion de l'eau pour les expériences de décompression**

Echantillon					Diffusion <sup>4</sup>						
Exp n°	Ech	e <sup>i</sup> μm	H <sub>2</sub> O <sub>i</sub> <sup>1</sup> %pds	τ <sub>tot</sub> <sup>3</sup> min	X <sup>2</sup> ch	X <sup>2</sup> dP	X <sup>2</sup> tpe	X tot	Z e-X	Zb e-2X	Nucléation <sup>5</sup>
T = 900°C											
1	H1.4	nd	nd	nd							o
2	H7.3	62	nd	62	6002	9914	1099	130	-68	-199	o
3	H6.3	64	nd	27,6	8485	16943	0	159	-95	-255	o
5	H6.7	105	nd	62	6002	57878	1099	255	-150	-405	n
6	H7.19	113	nd	58,1	8485	53073	0	248	-135	-383	o
7	H6.12	167	nd	43	2889	47496	467	226	-59	-284	n
8	H3.16	180	6,4	7,5		11980		109	71	-39	o
9	H3.15	190	7,5	16,1		19518		140	50	-89	n
10	H7.17	199	7,1	33,4	3688	39598		208	-9	-217	n
11	H7.15	200	nd	40	3615	37684	210	204	-4	-207	n
13	H2.13	212	6,2	26,7	3615	29592	597	184	28	-156	n
16	H7.4	242	nd	47,1	2989	50807	467	233	9	-224	n
17	H8.22	244	nd	47,5	8485	38661	211	218	26	-191	n
19	H6.4	270	nd	63,5	8485	60776	468	264	6	-258	n
21	H6.9	294	nd	60,8	3615	62744	477	259	35	-223	n
23	H8.14	302	7,2	38	3688	43267	0	217	85	-131	o
24	H3.6	307	6,4	19,7	6002	977		84	223	140	n
25	H8.16	308	7,1	88,5	3688	87600		302	6	-296	o
26	H8.7	310	7,0	31,5	3688	38564		206	104	-101	o
27	H8.18	310	7,1	13,5	3688	10571	685	122	188	66	n
28	H8.13	313	6,9	29	3688	74051		279	34	-245	o
29	H8.8	315	7,1	32,9	3688	39085		207	108	-99	o
30	H8.20	321	7,0	27,5	3688	33784		194	127	-66	o
31	H8.19	341	7,2	32,8	3688	39979		209	132	-77	o
32	H2.4	350	7,1	32		41555		204	146	-58	o
34	H8.17	358	7,1	12,3	3688			61	297	237	n
35	H8.9	359	7,2	47	3688	44877		220	139	-82	o
36	H2.17	365	6,4	32,4	8485	28445		192	173	-19	n
38	H15.1	445	6,7	26	3688	33998		194	251	57	o
39	H14.4	452	6,7	26	3688	34992		197	255	59	o
40	H15.2	468	6,8	29,5	3688	38645		206	262	57	o
42	H16.4	476	7,0	39	3688	41202		212	264	52	o
43	H8.10	501	7,2	nd	3688			61	440	380	o
44	H15.3	512	6,9	19,4	3688	18195		148	364	216	o
45	H13.10	604	nd	22,5	3688	33734		193	411	217	o
47	H2.7	640	7,0	62	6002	25801		178	462	283	n
48	H14.9	645	7,0	27,4	3688	36046		199	446	246	o
49	H14.8	645	nd	10	3688	0	45	61	584	523	n
53	H14.6	789	7,0	28	3688	36814		201	588	386	o
54	H13.7	1013	7,1	32	3688	39525		208	805	597	o

Echantillon					Diffusion <sup>4</sup>						
Exp n°	Ech	e <sub>i</sub> <sup>1</sup> μm	H <sub>2</sub> O <sub>r</sub> <sup>2</sup> %pds	τ <sub>tot</sub> <sup>3</sup> min	X <sup>2</sup> ch	X <sup>2</sup> dP	X <sup>2</sup> tpe	X tot	Z	Zb	Nucléation <sup>5</sup>
<b>T &lt; 900°C</b>									0	0	
20	H2.3	275	nd	8		106		10	265	254	n
12	H2.14	210	8,2	5		4193		65	145	80	n
18	H8.4	265	nd	62,5	8485	37934	210	216	49	-167	n
22	H7.9	294	nd	86,5	8485	55557		253	41	-212	n
46	H14.10	618	7,0	25	1785	19530		146	472	326	o
33	H6.5	350	nd	53,5	8485	34547		207	143	-65	o
<b>T &gt; 900°C</b>									0	0	
41	H1.5	475	nd	20		49224		222	253	31	n
15	H1.6	230	nd	14		45256		213	17	-195	o
14	H2.5	230	nd	8		36974		192	38	-155	n
4	H3.8	100	nd	nd					100	100	n
37	H2.16	390	6,9	11		17221		131	259	128	o
50	H13.5	650	7,1	26	5736	47732		231	419	188	o
51	H13.8	653	6,9	16,8	5736	54905		246	407	160	o
52	H2.2	675	nd	nd					675	675	o

nd : non déterminé

<sup>1</sup> Epaisseur initiale

<sup>2</sup> Teneur en eau initiale de la rondelle de verre

<sup>3</sup> Temps total passé au dessus de T<sub>g</sub> = 351°C (d'après Dingwell, 1998)

<sup>4</sup> Distance caractéristique de diffusion calculée d'après Zhang & Behrens (2000) pendant la chauffe (X<sup>2</sup> ch), la décompression (X<sup>2</sup> dP), la trempe (X<sup>2</sup> tpe) et pour le total chauffe + décompression + trempe (X tot). Z représente la différence entre l'épaisseur initiale de la rondelle et la distance caractéristique de diffusion (e<sub>i</sub> – X tot), Zb est égal à (e<sub>i</sub> – 2X tot)

<sup>5</sup> Nucléation (o) ou pas de nucléation (n) dans l'échantillon trempé

### ***B.1.1.3. Diffusion pendant la trempe***

La perte en eau pendant la trempe dépend directement des taux de trempe du four (de 250°C.min<sup>-1</sup> pour les fours 7 et 8 à plus de 770°C.min<sup>-1</sup> pour le four n°5), qui sont également fonction de la pression à laquelle l'expérience est trempée. Pour toutes les expériences, la distance caractéristique de diffusion de l'eau pendant la trempe n'excède pas 45 μm (exp49).

### ***B.1.1.4. Distances caractéristiques de diffusion totale***

La distance de diffusion totale est déterminée en additionnant les distances de diffusion de ces trois étapes. Nous avons alors déterminé la différence entre l'épaisseur initiale de l'échantillon et la distance caractéristique totale de diffusion, appelée Z.

Sur les 54 expériences, 14 ont un Z inférieur à 0, signifiant que toute la rondelle de verre a été affectée par la diffusion de l'eau vers l'Ar. Cependant, nous avons quand même tenu à réaliser des expériences de décompression sur les échantillons avec un Z calculé inférieur à 0 car ces rondelles sont fines (inférieures à 300  $\mu\text{m}$ ) et permettent ainsi une observation satisfaisante de la nucléation, de la croissance et de la coalescence des bulles.

De plus, pour 4 expériences pour lesquelles le Z calculé est inférieur à 0 (exp2, 3, 6, 25, Tableau V.3), la nucléation a quand même eu lieu lors de la décompression. Ceci signifie qu'il y avait encore assez d'eau, malgré la perte par diffusion, pour que le verre atteigne la sursaturation et que les bulles nucléent.

Pour les autres expériences, Z est supérieur à 0 et le cœur de l'échantillon n'est en théorie pas affecté par la diffusion, la teneur en eau au moment de la nucléation devant être proche de la teneur en eau initiale.

### **B.1.2. Mesures des teneurs en eau des échantillons non vésiculés**

Même si les calculs de diffusion grâce au modèle de diffusion de l'eau de Zhang & Behrens (2000) apportent des informations sur la perte en eau des échantillons au cours de l'expérience, nous avons tenu à confirmer ces résultats par des mesures de teneurs en eau d'échantillons chauffés, décomprimés puis trempés, et pour lesquels il n'a pas été observé de nucléation. Ces expériences ont été réalisées pour différentes épaisseurs de rondelle de verre, trempées à différentes étapes de la décompression. Nous avons cherché à connaître la répartition de la teneur en eau entre le cœur et la bordure des échantillons. Les résultats sont présentés dans le Tableau V.4.

**Tableau V.4 – Détermination par FTIR des teneurs en eau des échantillons décomprimés non vésiculés**

Echantillon					Teneurs en eau <sup>4</sup>			
Exp n°	Ech	e <sub>i</sub> <sup>1</sup> µm	H <sub>2</sub> O <sub>i</sub> <sup>2</sup> %pds	τ <sub>tot</sub> <sup>3</sup> min	H <sub>2</sub> O <sub>f</sub> cœur % pds	n	H <sub>2</sub> O <sub>f</sub> bords % pds	n
<b>T = 900°C</b>								
5	H6.7	105	nd	62	2,9	1	3,9 (0,3)	5
7	H6.12	167	nd	43	6,6	1	7,0 (0,8)	8
10	H7.17	199	7,1	33,4	2,1 (0,2)	3	1,7 (0,3)	4
11	H7.15	200	nd	40	1,2 (0,2)	3	0,8 (0,5)	5
13	H2.13	212	6,2	26,7	0,8 (0,2)	3	0,6 (0,2)	5
16	H7.4	242	nd	47,1	1,1 (0,1)	4	0,9 (0,2)	6
17	H8.22	244	nd	47,5	2,1 (0,1)	3	1,7 (0,3)	5
19	H6.4	270	nd	63,5	1,6 (0,1)	5	1,2 (0,3)	5
21	H6.9	294	nd	60,8	1,2 (0,1)	3	1,0 (0,3)	5
24	H3.6	307	6,4	19,7	4,4 (0,2)	3	4,0 (0,3)	5
27	H8.18	310	7,1	13,5	6,0 (0,2)	3	2,6 (0,2)	4
47	H2.7	640	7,0	62	6,2 (0,3)	3	5,2 (0,6)	4
49	H14.8	645	nd	10	7,0	1	6,9 (0,2)	4
<b>T &lt; 900°C</b>								
18	H8.4	265	nd	62,5	0,8	2	0,6 (0,2)	5
22	H7.9	294	nd	86,5	1,3 (0,1)	4	0,8 (0,2)	6
<b>T &gt; 900°C</b>								
41	H1.5	475	nd	20	3,7 (0,2)	3	3,4	1
4	H3.8	100	nd	nd	0,1	3	nd	

nd : non déterminé

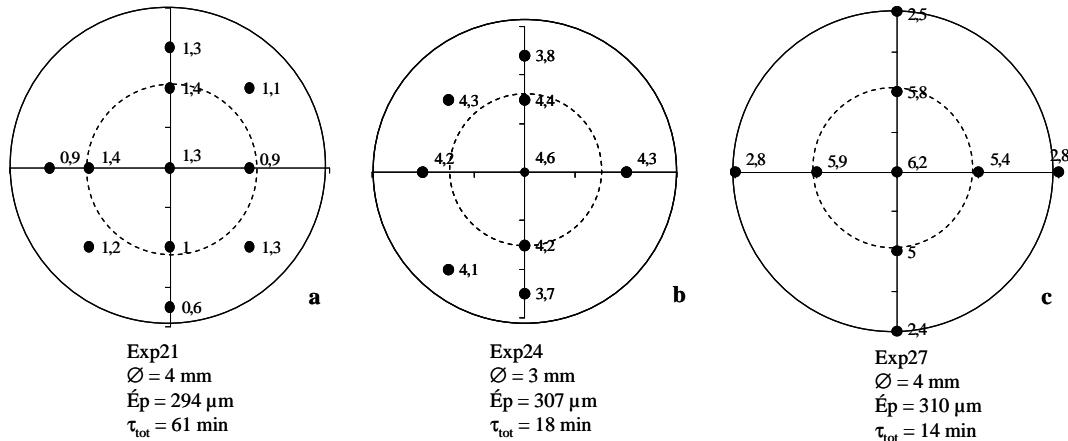
<sup>1</sup> Epaisseur initiale de la rondelle de verre<sup>2</sup> Teneur en eau initiale de la rondelle de verre (voir chap V.A)<sup>3</sup> Temps total passé à haute température (chauffe + décompression)<sup>4</sup> Teneurs en eau finales moyennes mesurées au cœur (H<sub>2</sub>O<sub>f</sub> cœur) et en bordure (H<sub>2</sub>O<sub>f</sub> bords) de la rondelle de verre. n = nombre d'analyses FTIR. Entre parenthèses : écart type sur les n analyses

Les analyses de teneurs en eau ont été réalisées par FTIR (voir la méthodologie au chapitre III) sur les échantillons décomprimés préalablement polis sur leurs deux surfaces, afin de mesurer la teneur en eau le plus près possible du cœur dans l'épaisseur de la rondelle.

La Figure V.6 montre les profils de teneurs en eau pour 3 des 17 rondelles de verre décomprimées puis analysées en eau après la trempe. La première chose à remarquer est que les centres des rondelles de verre d'épaisseur inférieure à 300 µm ont des teneurs en eau inférieures à 7 %pds, confirmant la perte en eau de l'échantillon même au cœur.

Entre le cœur et les bordures, l'échantillon de l'exp21 a subi une perte en eau maximale de ~ 0,6 %pds (cœur à 1,3 %pds). Pour cet échantillon, on peut délimiter une couronne de verre située à ± 1 mm n'ayant perdu que 0,4 %pds d'eau.

Pour l'exp24, la perte en eau entre le cœur (4,6 %pds) de la rondelle et les bords est de 0,9 %pds au maximum. La couronne de verre à  $\pm 1$  mm du cœur n'a perdu que 0,4 %pds. Pour l'exp27, la perte en eau entre le cœur (6,2 %pds) et les bords de la rondelle est  $> 4\%$ pds. Pour la zone située à  $\pm 1$  mm du cœur de la rondelle, la teneur en eau varie de 0,7 %pds au maximum.



**Figure V.6 – Profils de teneurs en eau mesurées par FTIR sur les échantillons décomprimés et trempés, mais non vésiculés**

On considérera donc dans la suite de ce travail que la couronne de verre de 0,5 mm autour du cœur d'un échantillon a une teneur en eau constante. On rappellera ici que la teneur en eau de cette couronne de verre varie suivant les échantillons, en relation directe avec la durée de l'expérience et l'épaisseur initiale de l'échantillon.

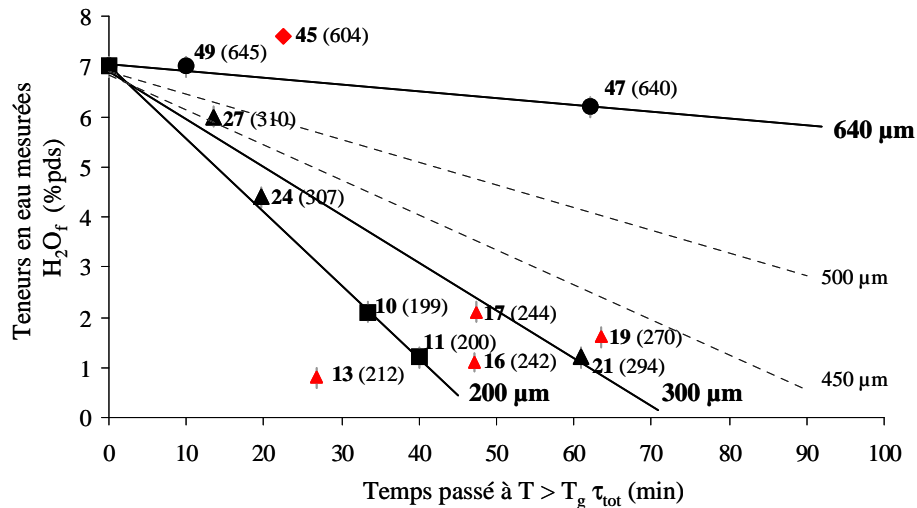
Si l'on compare les mesures de teneurs en eau avec les calculs de diffusion précédents, on voit que pour certaines expériences, les données théoriques de diffusion et les mesures de teneur en eau sont accord. C'est le cas de l'exp21 où le Z calculé est négatif ( $-38 \mu\text{m}$ ) et l'échantillon a perdu la quasi-totalité de son eau (1,3 %pds restant au cœur). De la même manière, pour l'exp27 où  $Z = 120 \mu\text{m}$  pour un échantillon qui n'a perdu que 0,8 %pds en son cœur. Cependant, ceci n'est pas vérifié pour toutes les expériences (Tableau V.3 et Tableau V.4).

### B.1.3. Détermination de lois de perte en eau

Comme les rondelles de verre ont une épaisseur initiale variable allant de moins de  $100 \mu\text{m}$  à plus de 1 mm, et que le verre est soumis à une perte en eau vers l'Ar dès que la température de transition vitreuse est passée, nous avons établi des lois de perte en eau par diffusion afin d'estimer la teneur en eau du verre de départ au moment de la nucléation. Ceci

est notamment important pour les rondelles d'épaisseur  $< 500 \mu\text{m}$ , pour lesquelles même le cœur de la rondelle peut être affecté par la diffusion.

La Figure V.7 montre les lois de perte en eau que nous avons déterminées d'après les mesures FTIR réalisées sur les rondelles de verres d'épaisseur allant de 200 à 640  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, décomprimées à 900°C, trempées et non vésiculées.



**Figure V.7 – Teneurs en eau mesurées dans les échantillons après expérience en fonction du temps passé à  $T > T_g$**

[Étiquette = numéro de l'expérience et épaisseur de la rondelle entre parenthèse ; trait plein = lois déterminées d'après les mesures sur les verres, trait pointillé = lois calculées proportionnellement aux lois déterminées d'après les mesures FTIR ; en rouge = échantillons d'épaisseurs différentes de 200, 300 ou 640  $\mu\text{m}$  mesurés par FTIR :  $\blacklozenge$  point mesuré par ERDA sur échantillon trempé juste après la nucléation (voir section B.3.4)]

Sur cette figure sont reportées en rouge les mesures FTIR et ERDA (voir chapitres III.C et V.B.) sur des échantillons décomprimés avant la nucléation (exp13, exp16, exp17, exp19) à l'exception de l'exp45 qui a nucléé 4 % de bulles (voir section B.3.4). On remarque que les échantillons d'épaisseur initiale 240-270  $\mu\text{m}$  (16, 17) s'alignent entre les deux lois de pertes en eau de 200 et 300  $\mu\text{m}$ , ou légèrement au dessus (19), confirmant ainsi que ces lois sont une bonne approximation pour calculer la perte en eau effective des échantillons.

Cependant, l'échantillon de l'exp13 (212  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) est excentré et montre une perte en eau supérieure à celle que calculeraient les lois de perte en eau. Ceci peut s'expliquer par le fait que la teneur en eau initiale de la rondelle de verre mesurée n'est que de 6,3 %pds au lieu de 7,0 %pds.

De même, l'échantillon de l'exp45, trempé juste après la nucléation, a une teneur en eau de 7,6 %pds alors que la teneur en eau initiale mesurée est de 7 %pds. Si l'on considère les

incertitudes sur les mesures de teneurs en eau, on peut supposer que ces deux valeurs sont équivalentes, et donc que la teneur en eau du verre vésiculé est égale à la teneur en eau du verre initial.

Tous les échantillons de départ ont une teneur initiale d'environ 7 %pds. Pendant la chauffe, quand  $T > T_g$ , la diffusion commence et affecte toutes les rondelles de verre de la même manière, indépendamment de leur épaisseur. Il y a donc un palier où la teneur en eau au cœur de l'échantillon reste égale à la teneur en eau initiale. Ce palier où  $H_2O = H_{2O_i}$  est d'autant plus long que la rondelle de verre est épaisse. Ne connaissant pas la longueur de ce palier, nous n'en tenons pas compte lors de la détermination des lois de perte en eau. Ceci pourrait modifier légèrement la pente finale des lois linéaires obtenues grâce aux mesures, et ajouter une imprécision sur la détermination de ces lois.

Les équations des lois de perte en eau des échantillons non vésiculés sont les suivantes :

- pour l'épaisseur 200  $\mu\text{m}$  :  $H_2O = -0,1 * \tau_{\text{tot}} + 7,0$
- pour l'épaisseur 300  $\mu\text{m}$  :  $H_2O = -0,1 * \tau_{\text{tot}} + 6,9$
- pour l'épaisseur 640  $\mu\text{m}$  :  $H_2O = -0,01 * \tau_{\text{tot}} + 7,1$

Il faut noter que pour les échantillons d'épaisseur  $< 500 \mu\text{m}$ , la valeur calculée par ces lois ne concerne que le point central de l'échantillon, or il existe un gradient de teneur en eau sur tout l'échantillon (voir section précédente). En revanche, pour les échantillons d'épaisseur 640  $\mu\text{m}$ , la perte en eau au cœur de l'échantillon est quasi nulle pour un temps passé à une température supérieure à la température de transition vitreuse allant jusqu'à environ 25 min. Nous pouvons donc raisonnablement dire que pour les échantillons d'épaisseur  $> 600 \mu\text{m}$ , il y a une couronne de verre centrale où la teneur en eau est homogène et peu différente de la teneur en eau initiale.

## B.2. Pression de nucléation

### B.2.1. Détermination de la pression de nucléation

L'observation de la nucléation des bulles *in situ*, en pression et température, commence par un assombrissement de la chambre à échantillons, puis par une 'propagation' de cet assombrissement, qui débute au cœur de l'échantillon vers les bords (Figure V.8). Pour déterminer la pression de nucléation, nous extrayons des images du film de l'expérience, toutes les secondes, avec les P, T associées. Puis nous déterminons une gamme de pression dans laquelle la nucléation a lieu en se fiant à l'assombrissement de la chambre à échantillons. Suivant la qualité de l'observation, la gamme de pression varie de moins de 5 bar (exp45) à 100 bar (exp50).

Les résultats concernant les pressions de nucléation sont présentés dans le Tableau V.5. La pression de nucléation a été déterminée *in situ* pour 16 expériences. Pour les autres expériences, nous estimons une pression minimale de nucléation correspondant à la pression de trempe.

### B.2.2. Détermination des teneurs en eau au moment de la nucléation

Afin de connaître précisément la teneur en eau dans le cœur de l'échantillon, nous avons calculé  $\tau_{\text{nuc}}$ , soit le temps passé au-dessus de  $T_g$  comprenant le temps de chauffe et le temps de décompression jusqu'au moment de la nucléation. Grâce aux lois de perte en eau déterminées pour chaque épaisseur de rondelle, nous pouvons ainsi estimer la teneur en eau au cœur de la rondelle au moment de la nucléation. Les données sont présentées dans le Tableau V.5.



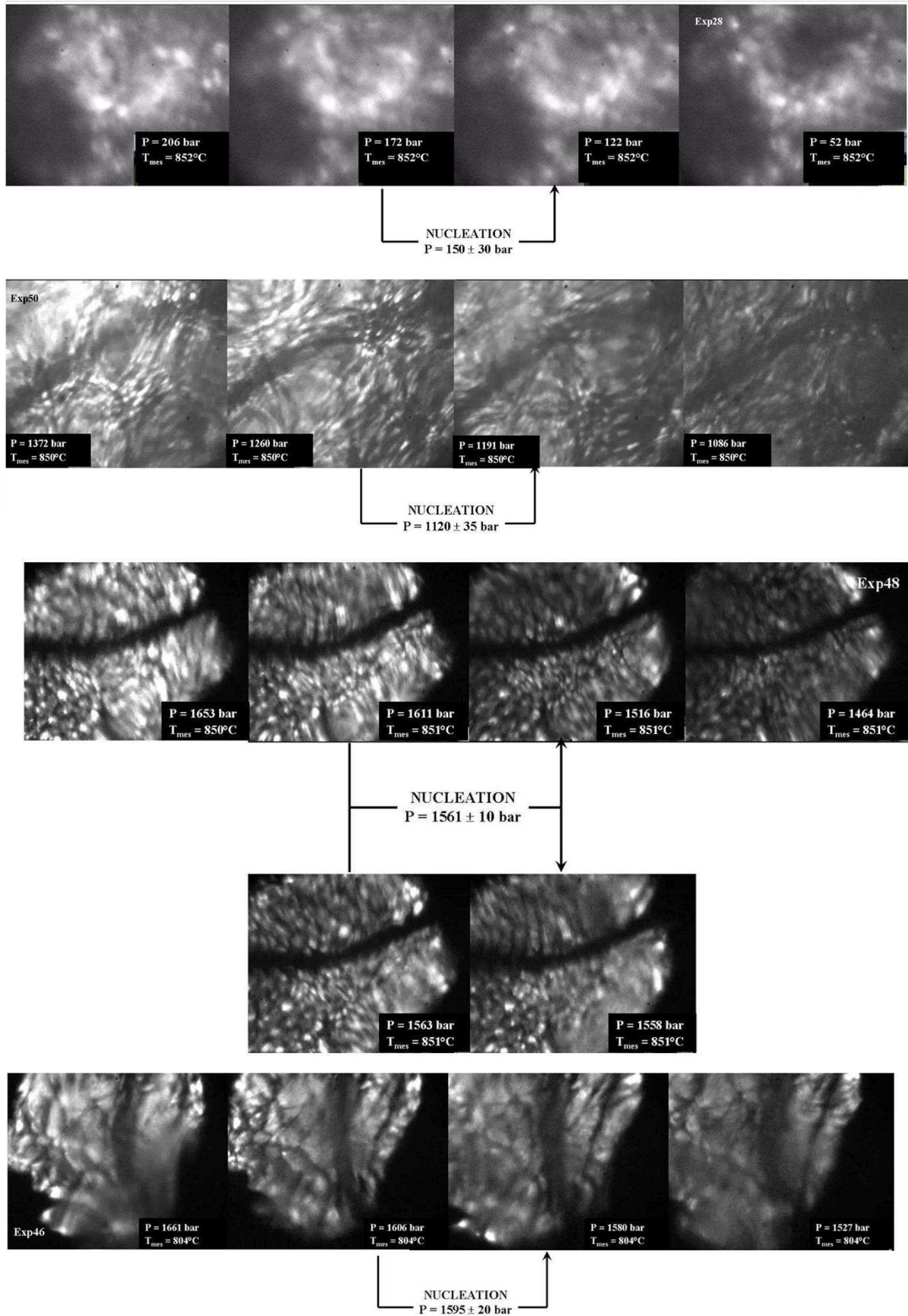


Figure V.8 – Détermination de la pression de nucléation *in situ* pour les exp28, exp50, exp48 et exp46

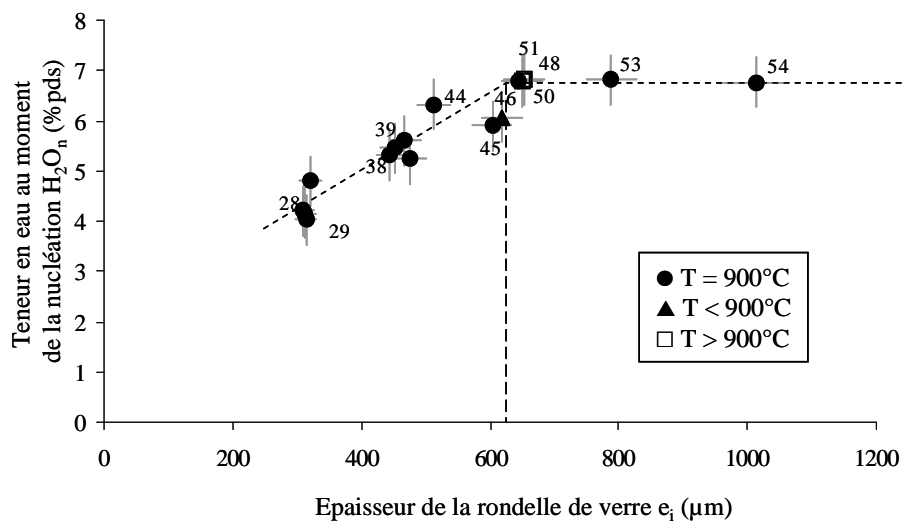
**Tableau V.5 – Données et résultats  
des expériences de décompression en ACIT**

exp n°	Echantillon			Expérience				Nucléation							
	Ech n°	Four <sup>1</sup>	e <sub>i</sub> <sup>2</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>i</sub> <sup>3</sup>	T <sub>d</sub> <sup>4</sup>	P <sub>d</sub> <sup>5</sup>	dP/dt <sup>6</sup>	P <sub>t</sub> <sup>7</sup>	τ <sub>tot</sub> <sup>8</sup>	P <sub>n</sub> <sup>9</sup>	τ <sub>nucl</sub> <sup>10</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>n</sub> <sup>11</sup>	log η <sub>12</sub>	P <sub>sat</sub> <sup>13</sup>	ΔP <sub>n</sub> <sup>14</sup>
			μm	%pds	°C	bar	bar.s <sup>-1</sup>	bar	min	bar	min	%pds	Pa.s	bar	bar
<b>T = 900°C</b>															
3	H6.3	3	64	nd	900	3034	3,17	2300	27,6	> 2320	nd	nd	nd	nd	nd
6	H7.19	2	113	nd	900	2883	0,60	1500	58,1	> 1498	nd	nd	nd	nd	nd
8	H3.16	2	180	6,4	900	3196	3,12	2073	7,5	> 2073	nd	nd	nd	nd	nd
23	H8.14	5	302	7,1	900	3311	2,23	40	38	nd	nd	nd	nd	nd	nd
25	H8.16	7	308	7,1	900	3368	0,70	250	88,5	> 250	nd	nd	nd	nd	nd
26	H8.7	7	310	nd	900	3421	2,98	40	31,5	507	28	4,2	4,3	1077	570
27	H8.18	7	310	7,1	900	3459	6,97	2600	13,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd
28	H8.13	7	313	6,9	900	3403	3,80	40	29	150	28,5	4,2	4,4	1077	927
29	H8.8	7	315	7,1	900	3416	3,40	42	32,9	272	31	4,0	4,4	967	695
30	H8.20	8	324	7,0	900	3494	7,47	40	27,5	350	22,8	4,8	4,1	1405	1055
31	H8.19	7	341	7,2	900	3396	2,80	250	32,8	> 250	nd	nd	nd	nd	nd
32	H2.4	2	350	7,1	900	3044	0,87	1750	32	> 1770	nd	nd	nd	nd	nd
35	H8.9	5	359	7,2	900	3322	2,45	40	47	nd	nd	nd	nd	nd	nd
38	H15.1	9	445	6,7	900	3483	3,52	40	26	930	21,8	5,3	4,0	1679	749
39	H14.4	9	452	6,7	900	3539	4,18	40	26	1280	20,3	5,4	3,9	1734	454
40	H15.2	9	468	6,8	900	3610	3,42	40	29,5	899	25,3	5,6	3,9	1844	945
42	H16.4	9	476	7,0	900	3418	2,32	40	39	861	31,8	5,2	4,0	1625	764
43	H8.10	7	501	7,2	900	3147	4,22	500	nd	> 500	nd	nd	nd	nd	nd
44	H15.3	9	515	6,9	900	3471	7,10	40	19,4	1576	15,2	6,3	3,7	2227	651
45	H13.10	9	604	nd	900	3629	2,87	1050	22,5	1071	22,5	5,9	3,8	2008	937
48	H14.9	9	645	7,0	900	3491	3,65	40	27,4	1561	19,3	6,8	3,6	2501	940
53	H14.6	9	789	nd	900	3614	4,02	40	28	2050	17,8	6,8	3,6	2501	451
54	H13.7	8	1013	7,1	900	3557	6,48	40	32	1750	21,3	6,8	3,6	2501	751
<b>T &lt; 900 °C</b>															
46	H14.10	9	618	7,0	800	3507	3,48	200	25	1595	17,8	6,1	3,7	2118	523
33	H6.5	3	350	nd	850	2945	0,83	1500	53,5	> 1496	nd	nd	nd	nd	nd
<b>T &gt; 900°C</b>															
37	H2.16	2	390	6,9	950	3105	3,60	1350	11	> 1350	nd	nd	nd	nd	nd
50	H13.5	9	650	7,1	950	3598	3,15	40	26	1220	19,9	6,8	3,6	2501	1281
51	H13.8	9	659	7,0	1000	3460	3,98	40	16,8	2210	16,5	6,8	3,0	2501	291

nd : non déterminé

<sup>1</sup> Four utilisé pendant l'expérience<sup>2</sup> Epaisseur initiale de la rondelle de verre<sup>3</sup> Teneur en eau initiale de la rondelle<sup>4</sup> Température de l'expérience<sup>5</sup> Pression au moment de la décompression<sup>6</sup> Taux de décompression<sup>7</sup> Pression de trempe<sup>8</sup> Temps total passé à T > T<sub>g</sub> (chauffe + décompression)<sup>9</sup> Pression de nucléation<sup>10</sup> Temps total passé à T > T<sub>g</sub> au moment de la nucléation (chauffe + décompression jusqu'à la nucléation)<sup>11</sup> Teneur en eau calculée au moment de la nucléation<sup>12</sup> Viscosité au moment de la nucléation, calculée d'après Schulze *et al.* (1996)<sup>13</sup> Pression de saturation calculée pour la teneur en eau du verre au moment de la nucléation, d'après Zhang (1999)<sup>14</sup> Pression de sursaturation (P<sub>sat</sub>-P<sub>n</sub>)

La Figure V.9 présente les teneurs en eau calculées au moment de la nucléation (à  $\tau_{\text{nucl}}$ ), en fonction de l'épaisseur de la rondelle de verre. Nous n'avons pas réalisé de mesures de teneurs en eau sur des rondelles de verre décomprimées mais non vésiculées à des températures différentes de 900°C, nous utiliserons donc les lois de perte en eau déterminées à  $T = 900^\circ\text{C}$  pour calculer les teneurs en eau de toutes les expériences. En faisant cette approximation, nous surestimons légèrement les teneurs en eau pour les échantillons des expériences réalisées à  $T > 900^\circ\text{C}$  (car la solubilité de l'eau diminue légèrement avec l'augmentation de la température ; Zhang, 1999).



**Figure V.9 – Teneurs en eau calculées au moment de la nucléation en fonction de l'épaisseur de la rondelle de verre**  
[étiquette = numéro d'expérience]

Pour la série des 4 expériences réalisées pour une épaisseur de verre de 300 µm (exp26, 28, 29, 30), la teneur en eau au moment de la nucléation va de 4,0 %pds à 4,8 %pds. Pour la série des 4 expériences pour des épaisseurs d'environ 450 µm, la teneur en eau varie de 5,2 %pds à 5,6 %pds. Pour une épaisseur de rondelle supérieure à 600 µm, la teneur en eau initiale atteint une valeur stable de 6,7-6,8 %pds, quasiment égale à la teneur initiale des rondelles de verres (Tableau V.5).

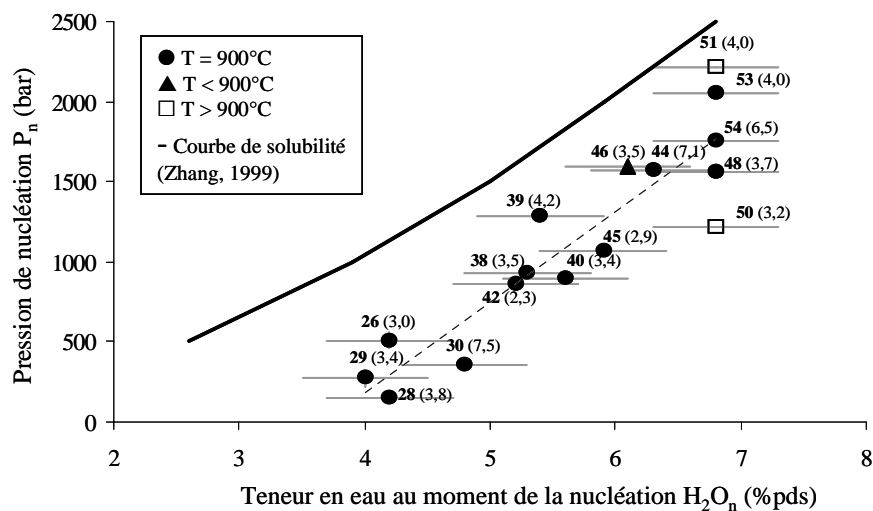
### B.2.3. Influence de divers paramètres sur les pressions de nucléation

#### B.2.3.1. Influence de la teneur en eau

La Figure V.10 présente la pression de nucléation en fonction de la teneur en eau de la rondelle de verre au moment de la nucléation, calculée d'après les lois de perte en eau définies précédemment. Pour les expériences réalisées à  $T \leq 900^\circ\text{C}$  avec une pression initiale de 3,4-3,6 kbar, il existe une relation linéaire très nette entre la pression à laquelle a lieu la nucléation (déterminée *in situ*) et la teneur en eau calculée. L'équation de la droite reliant la teneur en eau à la nucléation et la pression de nucléation est la suivante :

$$P_n = 566 H_2O_n - 2086 \quad (R^2 = 0,9).$$

Par contre, pour les expériences réalisées à  $T > 900^\circ\text{C}$  (exp50, 51), la pression de nucléation est beaucoup plus aléatoire et varie de 1,2 à 2,5 kbar.

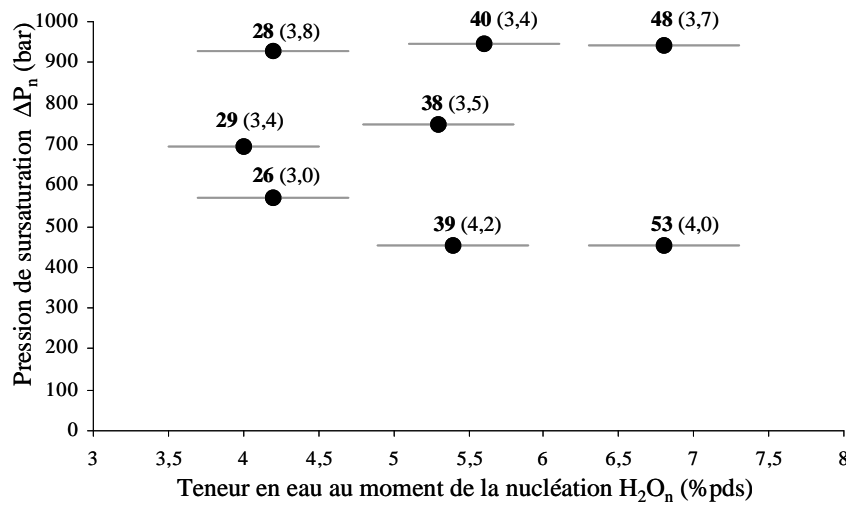


**Figure V.10 – Pression de nucléation en fonction de la teneur en eau calculée au moment de la nucléation (pression initiale entre 3,4 et 3,6 kbar)**

[étiquette = numéro d'expérience, entre parenthèses = taux de décompression en  $\text{bar.s}^{-1}$ ]

Plus la teneur en eau dans le verre de départ est faible, plus la décompression doit être grande pour que la sursaturation en eau dans le verre soit suffisante pour initier la nucléation (Mourtada-Bonnefoi & Laporte, 2004). Pour nos expériences, nous avons recherché la relation entre la teneur en eau des verres avant la nucléation et la pression de sursaturation nécessaire à l'initiation de la nucléation, c'est-à-dire la différence entre la pression de nucléation observée et la pression de saturation au moment de la décompression (calculée d'après Zhang, 1999). Pour s'affranchir de l'effet éventuel du taux de décompression, nous

avons choisi des expériences décomprimées entre 3,0 et 4,2 bar.s<sup>-1</sup> (Figure V.11) pour trois groupes de teneurs en eau à la nucléation équivalentes (~ 4, 5,5 et 7 %pds).



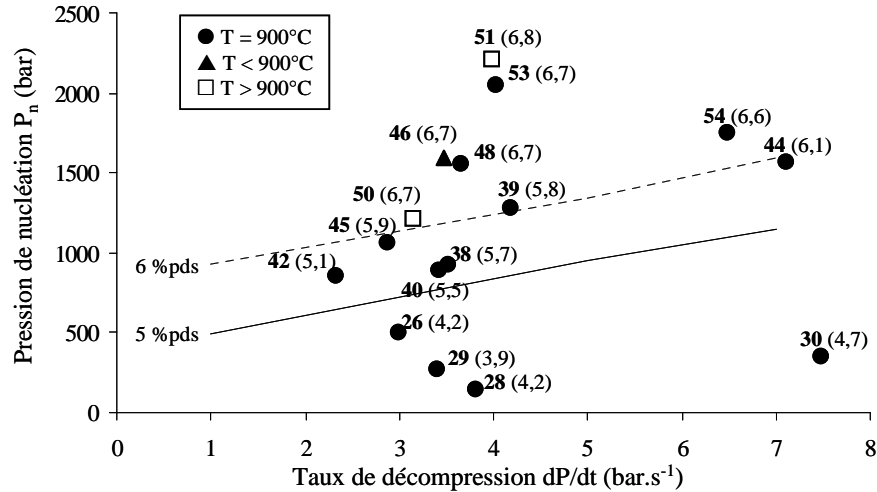
**Figure V.11 – Pression de sursaturation en fonction de la teneur en eau au moment de la nucléation à T = 900°C**

[étiquette = numéro d'expérience ; entre parenthèses = taux de décompression en bar.s<sup>-1</sup>]

Cette figure montre tout d'abord que pour une teneur en eau initiale donnée, la variation de  $\Delta P_n$  est relativement grande, comprise entre ~ 450 et 950 bar. Bien que nous n'ayons que trois teneurs en eau à comparer, il ne semble pas avoir de lien entre la pression de sursaturation et la teneur en eau au moment de la nucléation, puisqu'entre 4 et 7 %pds d'eau à la nucléation, la  $\Delta P_n$  est constante, comprise entre ~ 450 et 950 bar.

### ***B.2.3.2. Influence du taux de décompression***

Le taux de décompression pour nos expériences varie sur un demi-ordre de grandeur. Bien que la teneur en eau au moment de la nucléation ne semble pas influencer la valeur de la pression de nucléation, nous comparons des expériences dont les teneurs en eau au moment de la nucléation sont équivalentes. Il semble ainsi que la pression de nucléation soit dépendante du taux de décompression (Figure V.12).



**Figure V.12 – Pression de nucléation en fonction du taux de décompression**  
 [étiquette = numéro d'expérience ; entre parenthèses = teneur en eau à la nucléation en %pds ;  
 $P_n(6\% \text{ pds}) = 110 * dP/dt + 810$  ;  $P_n(5\% \text{ pds}) = 110 * dP/dt + 390$ ]

On peut penser que le lien entre le taux de décompression et la pression de nucléation est directement fonction de la teneur en eau de départ. En effet, pendant la décompression, il y a compétition entre la perte en eau par diffusion et la sursaturation nécessaire à la nucléation. On peut supposer que la perte en eau sera moins grande (par manque de temps) lorsque le taux de décompression est plus élevé. La teneur en eau à la nucléation sera donc plus élevée, ainsi que la pression de nucléation (Figure V.10), ce qui est vérifié sur la Figure V.12. En effet, toutes les expériences dont la teneur en eau à la nucléation est supérieure à 6 %pds d'eau ont une pression de nucléation variant de 1 à 2,5 kbar pour un taux de décompression variant de  $\sim 3$  à  $\sim 7 \text{ bar.s}^{-1}$  ; la pression de nucléation semble ainsi augmenter avec le taux de décompression.

Pour la série d'expériences dont la teneur en eau est inférieure à 5 %pds, la tendance semble inverse, avec une diminution de la pression de nucléation avec l'augmentation du taux de décompression. Ces données ( $H_2O_n < 5\% \text{ pds}$ ) doivent cependant être prises avec beaucoup de précautions puisque ces données ont été calculées et non mesurées réellement.

### B.2.3.3. Influence de la température

L'influence de la température sur la pression de nucléation peut être estimée au travers des expériences 46 (800°C), 48 (900°C), 50 (950°C) et 51 (1000°C), réalisées dans le même four à partir de rondelles de verres d'épaisseur comparable et donc des teneurs en eau initiales identiques (618-653  $\mu\text{m}$ , soit 6,8 %pds avant nucléation). Les pressions de nucléation

observées, soient 1595, 1561, 1220 et 2210 bar pour une augmentation de température de 800 à 1000°C ne nous ont pas permis de déterminer de relation entre la température et la pression de nucléation. Indiscutablement, il serait nécessaire d'élargir la gamme de température pour pouvoir conclure quant à un effet de ce paramètre sur la pression de nucléation.

### B.3. Texture des échantillons trempés

Contrairement à ce que nous avons espéré, l'observation *in situ* ne permet pas de distinguer la nucléation, la croissance et la coalescence des bulles individuellement en raison d'une résolution trop faible de l'image de la chambre à échantillons. Afin de caractériser les échantillons vésiculés, nous avons étudié les textures des échantillons trempés, en termes de vésicularité, population de bulles, taille des bulles, densité numérique et déformation des bulles.

#### B.3.1. Description des échantillons

Les verres de départ que nous avons utilisés sont parfaitement homogènes en éléments volatils (voir section V.A.1.3.3). Ils sont parfaitement transparents, polis sur leurs deux faces pour les analyses infrarouges. La présence de cristaux, à P et T ambiantes, ainsi que lors de la chauffe, n'a jamais été observée, puisque la composition chimique de départ a été choisie pour éviter toute cristallisation pendant la chauffe ou la trempe (voir section V.A.1.1). La nucléation des bulles d'eau que nous avons pu observée, *in situ* ou après la trempe, est donc de la nucléation homogène.

Les échantillons, suivant leur épaisseur initiale et la pression finale à laquelle ils ont été trempés, présentent différentes textures (vésicularité, taille et densité numérique de bulles).

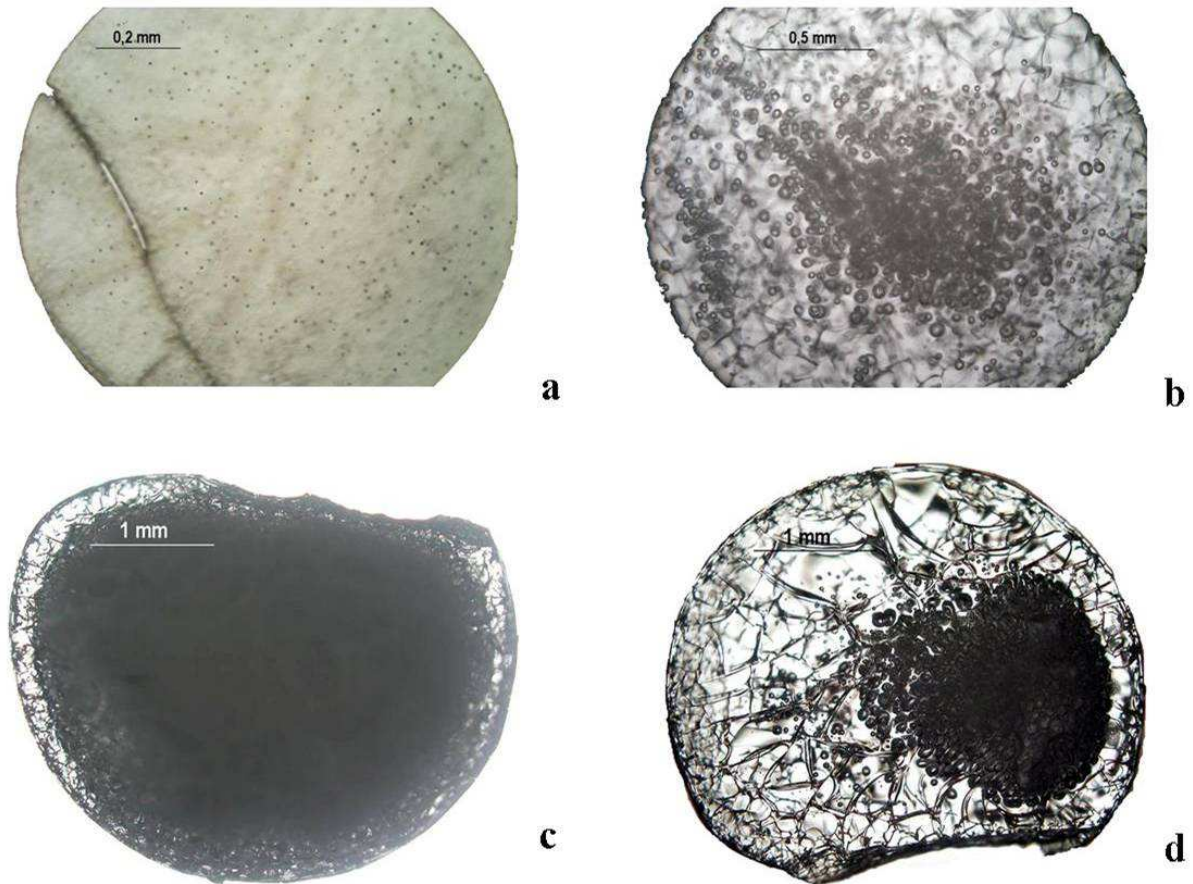
La série d'échantillons d'épaisseur initiale 300  $\mu\text{m}$  peut être séparée en deux types de textures. Lorsque la pression de trempe est de l'ordre de 250 bar (exp25, 31 ; Figure V.13.a), la vésicularité observée est inférieure à 5%. L'expansion volumique est quasiment nulle.

Lorsque la pression de trempe est de 40 bar (exp23, 26, 28, 29, 30), la vésicularité des échantillons va de 40% à 70%, l'expansion volumique peut atteindre 248% (exp28).

Pour ces expériences, la nucléation a lieu préférentiellement au cœur de la rondelle, avec une bordure vitreuse de taille variable, où aucune nucléation n'est observée (Figure V.13.b et c). Cette bordure vitreuse peut être due à la perte en eau par les échantillons, affectant préférentiellement les bordures de la rondelle (voir section précédente), la diffusion de l'eau vers l'argon fait que le degré de sursaturation en eau n'est pas suffisant pour initier la nucléation dans les bordures. Pour quelques expériences (exp23, 30, 32), la nucléation n'est



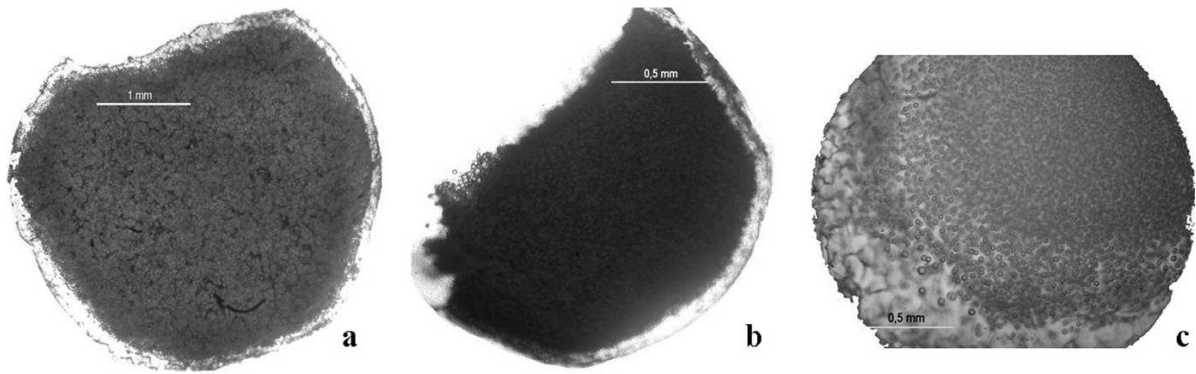
pas centrée au cœur de la rondelle (Figure V.13.d). Cela peut être dû à un gradient thermique dans le four.



**Figure V.13 – Photographie par microscopie optique des échantillons décomprimés, d'épaisseur initiale 300  $\mu\text{m}$**

- (a) exp25,  $P_t = 250$  bar,  $dP/dt = 0,7 \text{ bar.s}^{-1}$
- (b) exp28,  $P_t = 40$  bar, nucléation au cœur de la rondelle, bordure vitreuse d'environ 1,2 mm,  $dP/dt = 3,8 \text{ bar.s}^{-1}$
- (c) exp26,  $P_t = 40$  bar, nucléation au cœur de la rondelle, bordure vitreuse d'environ 300  $\mu\text{m}$ ,  $dP/dt = 3,0 \text{ bar.s}^{-1}$
- (d) exp23,  $P_t = 40$  bar, nucléation excentrée, bordure vitreuse de  $\sim 100 \mu\text{m}$  à plus de 1 mm,  $dP/dt = 2,2 \text{ bar.s}^{-1}$

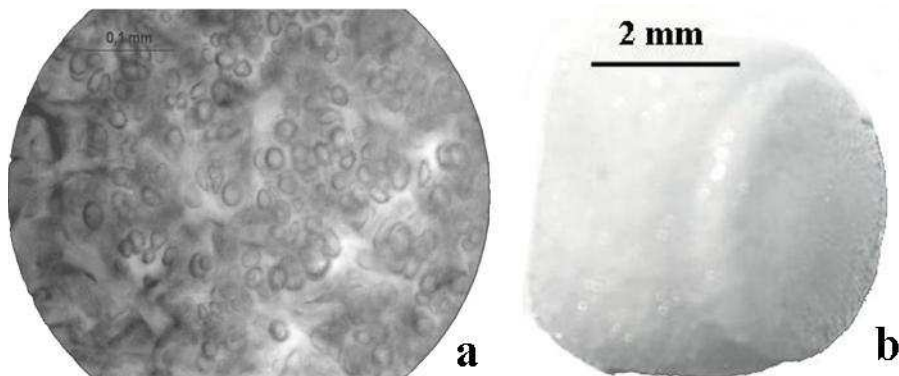
Pour la série d'expériences d'épaisseur d'environ 450  $\mu\text{m}$ , deux échantillons ont été récupérés après l'expérience à l'état de poudre, due à leur très forte vésicularité (exp38, 39). Pour les autres expériences, la bordure vitreuse est quasiment absente, la vésiculation a eu lieu sur toute la rondelle de verre. L'expansion volumique atteint 200% pour l'exp40 (Figure V.14.a et b). L'échantillon de l'exp43, trempé à 500 bar, a une bordure vitreuse de 200  $\mu\text{m}$ , la vésiculation n'a pas eu lieu sur toute la rondelle de verre (Figure V.14.c).



**Figure V.14 – Photographies par microscopie optique des échantillons décomprimés d'épaisseur initiale 450  $\mu\text{m}$**

- (a) exp40,  $P_t = 40$  bar, expansion volumique de 200%,  $dP/dt = 3,4 \text{ bar.s}^{-1}$
- (b) exp42,  $P_t = 40$  bar, expansion volumique de 169%,  $dP/dt = 2,3 \text{ bar.s}^{-1}$
- (c) exp43,  $P_t = 500$  bar,  $dP/dt = 4,2 \text{ bar.s}^{-1}$

Pour la série d'expériences réalisées avec des échantillons de départ d'épaisseur  $> 500 \mu\text{m}$ , et trempées à 40 bar, tous les échantillons sont complètement vésiculés (Figure V.15.a). Il n'y a pas de bordure vitreuse sans nucléation. L'expansion volumique pour ces échantillons est très importante, de 168% (exp51) à 374% (exp54) (Figure V.15.b).



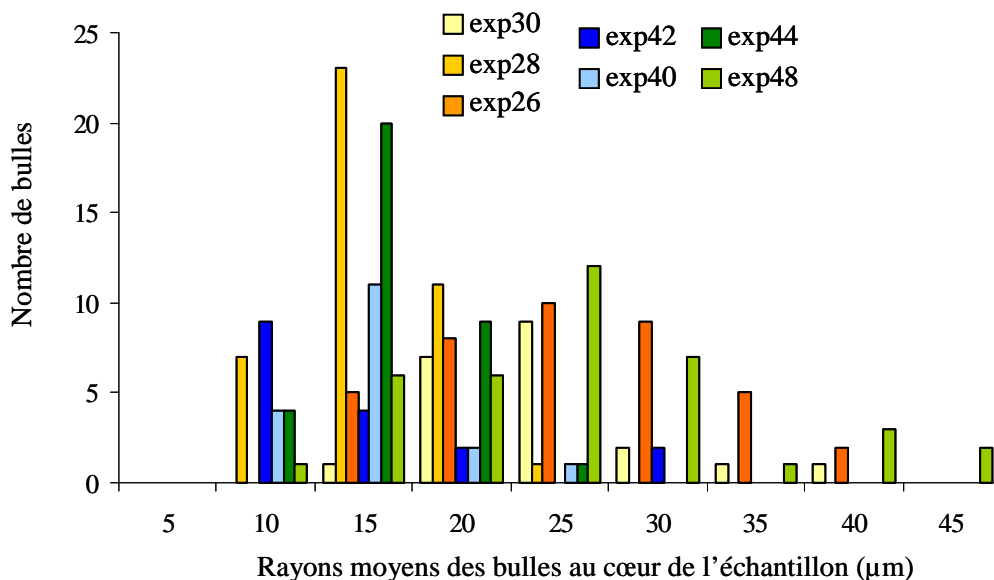
**Figure V.15 – Photographies par microscopie optique des échantillons décomprimés d'épaisseur initiale  $> 500 \mu\text{m}$**

- (a) exp44,  $P_t = 40$  bar, expansion volumique de 259%,  $dP/dt = 7,1 \text{ bar.s}^{-1}$
- (b) exp54,  $P_t = 40$  bar, expansion volumique de 374%,  $dP/dt = 6,5 \text{ bar.s}^{-1}$

### B.3.2. Population et tailles de bulles

Le système optique ne permettant pas l'observation des bulles individuelles, nous ne pouvons pas établir de lois de croissance de bulles en mesurant les rayons des bulles au fur et à mesure de la décompression, pour étudier la cinétique de croissance des bulles. Nous avons donc étudié les paramètres texturaux des échantillons trempés (Tableau V.6).

Pour la majorité des expériences de décompression où il y a eu nucléation des bulles, on observe une seule population de taille relativement homogène (Figure V.16). Le rayon moyen des bulles est au maximum de 50  $\mu\text{m}$ . Les tailles de bulles pour les expériences dont les rondelles de départ sont de 300  $\mu\text{m}$  (exp26, 28, 30) vont de la dizaine de microns, jusqu'à 45  $\mu\text{m}$ . Les tailles les plus élevées sont observées pour les échantillons d'épaisseur initiale supérieure à 450  $\mu\text{m}$ .



**Figure V.16 – Nombre de bulles en fonction de leur taille**

Il faut rappeler ici que les rayons des bulles des échantillons d'épaisseur initiale  $> 450 \mu\text{m}$  ont été mesurés sur des textures très vésiculées : dans ces cas-là, beaucoup de bulles sont déformées et ont probablement coalescé. La mesure des rayons, qui consiste à mesurer l'aire de la bulle déformée, et d'en déduire le rayon (en supposant que la bulle est une sphère d'aire équivalente), peut induire une erreur non négligeable sur la détermination des rayons des bulles.

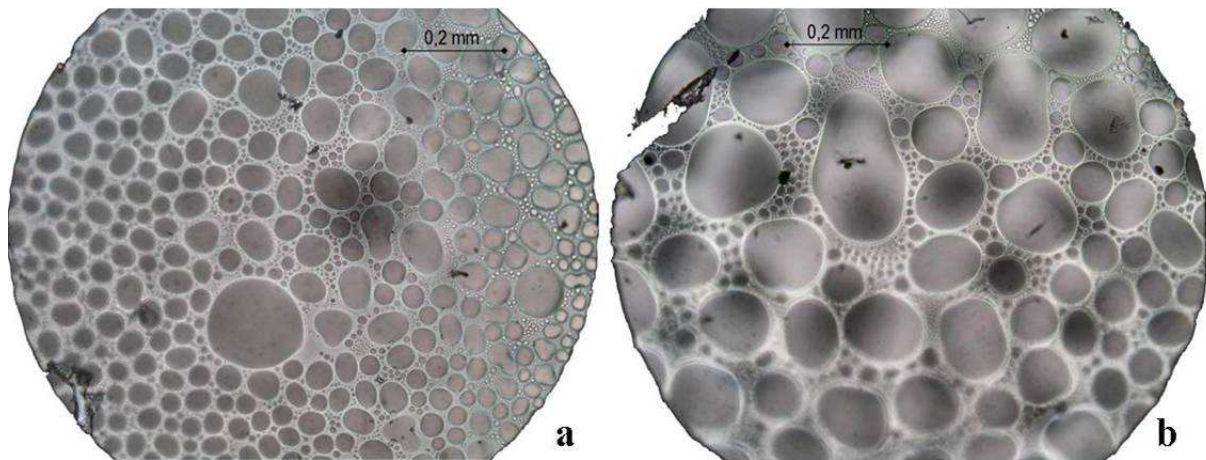
**Tableau V.6 – Paramètres texturaux des échantillons vésiculés**

Echantillon				En surface <sup>5</sup>					Au cœur <sup>6</sup>						
Exp n°	e <sub>i</sub> <sup>1</sup>	dP/dt <sup>2</sup>	P <sub>t</sub> <sup>3</sup>	Vés <sup>4</sup>	Centre <sup>7</sup>		Bordures <sup>8</sup>		Centre <sup>7</sup>			Bordures <sup>8</sup>			
					R <sup>9</sup>	dnb 2D <sup>10</sup>	R <sup>9</sup>	dnb 2D <sup>10</sup>	R <sup>9</sup>	Dnb 2D <sup>10</sup>	dnb 3D <sup>11</sup>	R <sup>9</sup>	dnb 2D <sup>10</sup>	bord vitr <sup>12</sup>	
	μm	bar.s <sup>-1</sup>	bar	%	μm	Log, cm <sup>-2</sup>	μm	Log, cm <sup>-2</sup>	μm	Log, cm <sup>-2</sup>	m <sup>-3</sup>	μm	Log, cm <sup>-2</sup>	μm	
1	nd	nd	nd	41	5	5,9	9	5,2	10	5,1	8,0E+13	nd	nd	0	
2	62	1	1500	0,2	3	3,9	4	4,0	nd	Nd	2,1E+13	nd	nd	nd	
3	64	3,17	2300	nd	nd	3,9	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	nd	0	
6	113	0,6	1500	14	2	5,7	2,5	nd	nd	Nd	2,0E+16	nd	nd	1150	
8	180	3,12	2030	89	21	4,8	nd	nd	nd	nd	1,7E+13	nd	nd	110	
23	302	2,23	40	68	34	4,2	24	4,4	49	3,9	1,1E+12	nd	nd	900	
25	308	0,7	250	2	4	4,3	nd	nd	3	4,7	4,0E+13	nd	nd	1000	
26	310	2,98	40	63	9	5,2	nd	nd	22	4,6	1,0E+13	nd	nd	230	
27	310	6,97	2600	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
28	313	3,8	40	44	11	4,8	9	4,5	13	4,9	3,9E+13	nd	nd	1100	
29	315	3,4	42	45	8	5,4	nd	nd	nd	nd	2,0E+14	nd	nd	400	
30	321	7,47	40	48	9	5,1	12	4,4	44	3,9	1,1E+12	nd	nd	500	
31	341	2,8	250	5	18	3,2	nd	nd	9	4,3	1,1E+13	nd	nd	500	
32	350	0,87	1750	34	5	nd	nd	nd	6	6,1	2,4E+14	nd	nd	600	
35	359	2,45	1350	73	24	4,3	nd	nd	30	4,4	5,1E+12	nd	nd	600	
38	445	3,52	40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
39	452	4,18	40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
40	468	3,42	40	36	7	5,4	nd	nd	12	4,9	4,0E+13	nd	nd	0	
42	476	2,32	40	25	10	5,0	nd	nd	22	4,6	1,8E+13	12	4,6	0	
43	501	4,22	500	24	nd	nd	11	4,8	nd	nd	3,9E+13	nd	nd	200	
44	512	7,1	40	46	8	5,3	nd	nd	13	4,9	4,5E+13	nd	nd	0	
45	604	2,87	1050	4	nd	nd	6	4,7	5	4,6	5,0E+13	8	4,4	150	
48	645	3,65	40	58	14	4,9	nd	nd	22	4,5	8,5E+12	nd	nd	0	
53	789	4,02	40	48	21	4,6	nd	nd	16	4,7	2,1E+13	nd	nd	0	
54	1013	6,48	40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0	
T < 900°C															
46	618	3,48	200	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
33	350	0,83	1500	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0	
T > 900°C															
15	230	3,55	1	57	33	4,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0	
37	390	3,6	1350	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	375	
50	650	3,15	40	39	17	4,5	nd	nd	27	4,2	4,1E+12	nd	nd	0	
51	653	3,98	40	56	23	4,4	nd	nd	24	4,4	5,6E+12	16	4,9	0	
52	675	2,33	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	100	

nd : non déterminé

<sup>1</sup> Epaisseur initiale de l'échantillon<sup>2</sup> Taux de décompression<sup>3</sup> Pression de trempe<sup>4</sup> Vésicularité<sup>5</sup> Mesures effectuées en surface de l'échantillon, non poli après l'expérience<sup>6</sup> Mesures effectuées au cœur de l'échantillon, poli après l'expérience<sup>7</sup> Mesures effectuées au centre de la rondelle<sup>8</sup> Mesures effectuées sur les bordures de la rondelle<sup>9</sup> Rayon moyen des bulles<sup>10</sup> Densité numérique de bulles en 2D déterminée par analyse d'images<sup>11</sup> Densité numérique de bulles en 3D calculée d'après Gardner *et al.* (1999), voir section III.D.2.2.2.<sup>12</sup> Taille de la bordure vitreuse

Deux échantillons trempés après décompression présentent une distribution de taille de bulles polymodale (Figure V.17).



**Figure V.17 – Photographies en microscopie optique en lumière transmise des deux échantillons qui possèdent au moins deux populations de taille de bulles**

(a) exp3, ép = 64  $\mu\text{m}$ , T = 900°C,  $P_t$  = 2300 bar,  $dP/dt$  = 3,2 bar.s<sup>-1</sup>

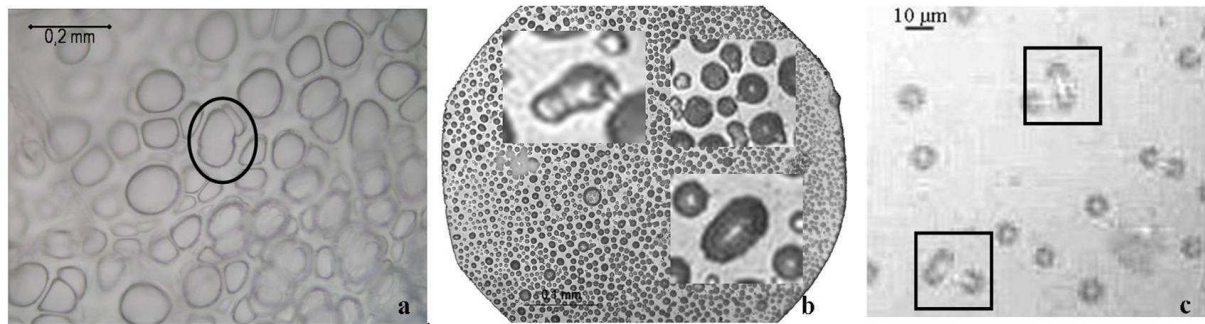
(b) exp33, ép = 350  $\mu\text{m}$ , T = 850°C,  $P_t$  = 1500 bar,  $dP/dt$  = 0,8 bar.s<sup>-1</sup>

Bien que nous ne nous soyons pas intéressés en détails à ces expériences, deux hypothèses sont à envisager pour expliquer les deux populations de bulles observées. La première hypothèse serait que ces échantillons montrent un seul événement de nucléation homogène, initié par la décompression, associé à un processus de coalescence en cours qui expliquent les bulles les plus grosses, de diamètre 20 à 50  $\mu\text{m}$ . La deuxième hypothèse serait que lors de ces expériences il y ait eu deux événements de nucléation, le second événement aurait eu lieu pendant la trempe (population de petites bulles). Ces deux expériences ont été trempées à des pressions relativement élevées, de 1,5 et 2,3 kbar et un deuxième événement de nucléation aurait donc pu être initié au moment de la trempe.

### B.3.3. Coalescence

La coalescence n'a pas été observée *in situ*, mais le processus a lieu pour la majorité des échantillons trempés : des figures de coalescence trempées à différents stades sont visibles (Figure V.18).

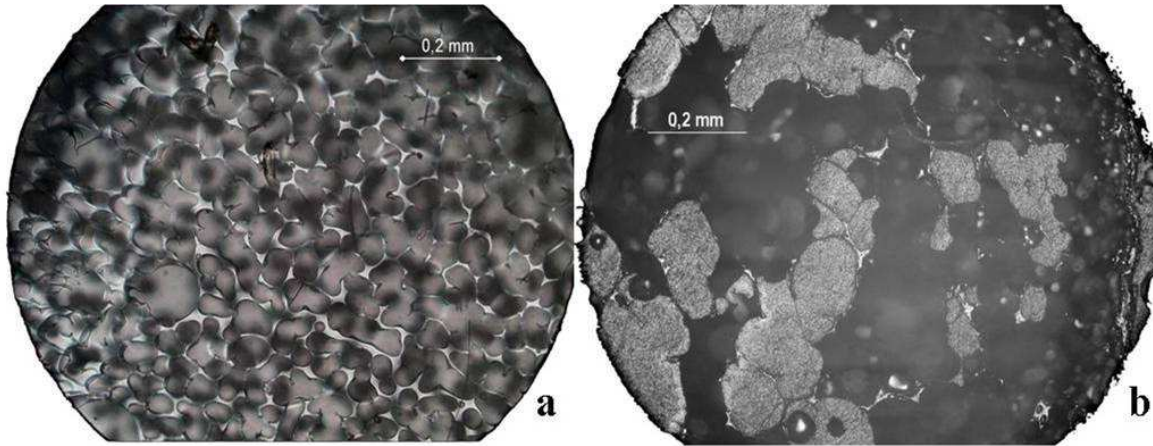




**Figure V.18 – Figures de coalescence en cours sur les échantillons trempés, photographies par microscopie optique en lumière transmise pour les exp15 (a), exp32 (b), exp6 (c)**

On remarque que l'échantillon de l'exp15, trempée à pression ambiante (1 bar), possède quelques figures de coalescence en route. Les deux expériences 6 et 32 ont été trempées juste après la nucléation, à pression finale de 1,5 kbar et 1,75 kbar respectivement, et l'on observe également des figures de coalescence en route. Ces expériences montrent que la coalescence est un processus qui intervient probablement tout le long de la décompression, depuis très tôt après la nucléation, jusqu'à quelques bar ou dizaines de bar. Lorsque la coalescence intervient très tôt après la nucléation, le liquide silicaté, encore riche en eau, est relativement peu visqueux et doit permettre aux bulles coalescées de reprendre rapidement une forme sphérique. Il est donc fort probable que le processus de coalescence soit très rapidement effacé, dès le début et au cours de la décompression.

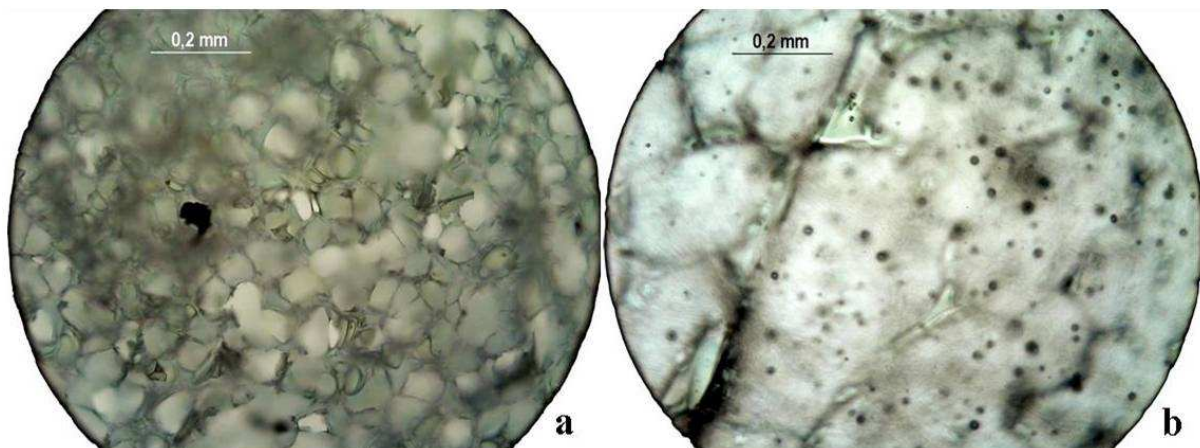
Pour l'échantillon de l'exp8 (Figure V.19.a), la coalescence est à un stade plus avancé : toutes les bulles sont en train de se connecter, laissant apparaître une grande perméabilité de l'échantillon. Pour l'échantillon de l'exp54, dont l'échantillon a subi une expansion volumique très grande, la majorité des bulles sont connectées entre elles et n'ont plus du tout de forme sphérique (Figure V.19.b).



**Figure V.19 – Formation de chenaux de bulles coalescées (exp8), les bulles sont connectées entre elles (exp54), photographies par microscopie optique en lumière réfléchie**

(a) exp8, 900°C,  $P_t = 2073$  bar - (b) exp54, 900°C,  $P_t = 40$  bar

Si l'on compare les textures des expériences 26 et 31, décomprimées à un taux similaire de  $\sim 2,8 \text{ bar.s}^{-1}$  et trempées à une pression de 40 et 250 bar respectivement, on remarque que les bulles sont en phase de croissance ( $R_{\text{moy}} = 9 \mu\text{m}$ ), et non en interaction les unes avec les autres pour l'exp31 trempée à 250 bar (Figure V.20.b) ; alors que pour l'exp26, trempée à 40 bar, le rayon moyen des bulles est de  $22 \mu\text{m}$ , et on voit que la coalescence est très développée (Figure V.20.a). L'expansion volumique pour cette dernière expérience, est supérieure à 200%, alors qu'elle est nulle dans le cas de l'exp31. Ceci montre que l'expansion volumique et la coalescence se font dans les derniers bars de la décompression, amenant à une grande perméabilité de l'échantillon.



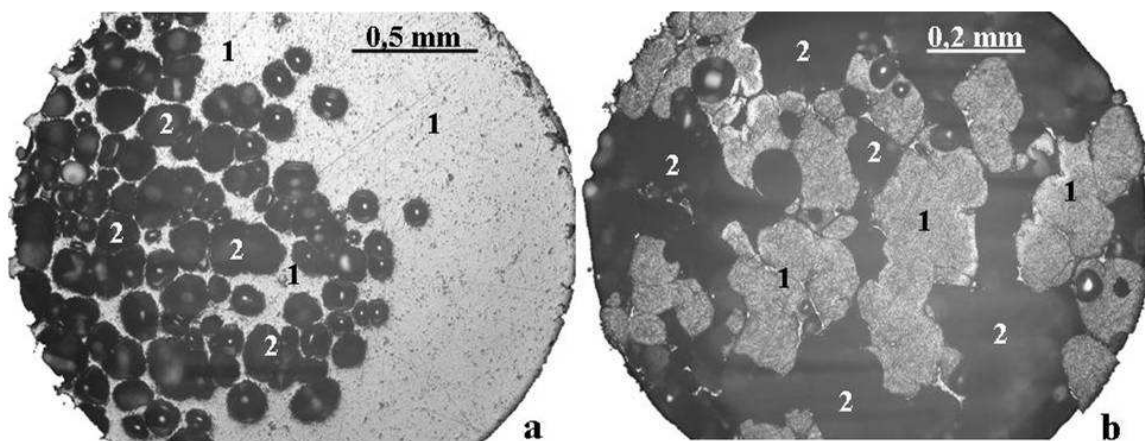
**Figure V.20 – Coalescence et expansion volumique suivant la pression finale de trempe, photographies par microscopie optique en lumière transmise**

(a) exp26, 900°C,  $P_t = 40$  bar - (b) exp31, 900°C,  $P_t = 250$  bar

Pour les exp38, exp39, exp46, la vésiculation est telle que les échantillons trempés, après l'expérience, sont réduits à l'état de poudre, les échantillons ont fragmenté.

### B.3.4. Teneurs en eau des produits trempés

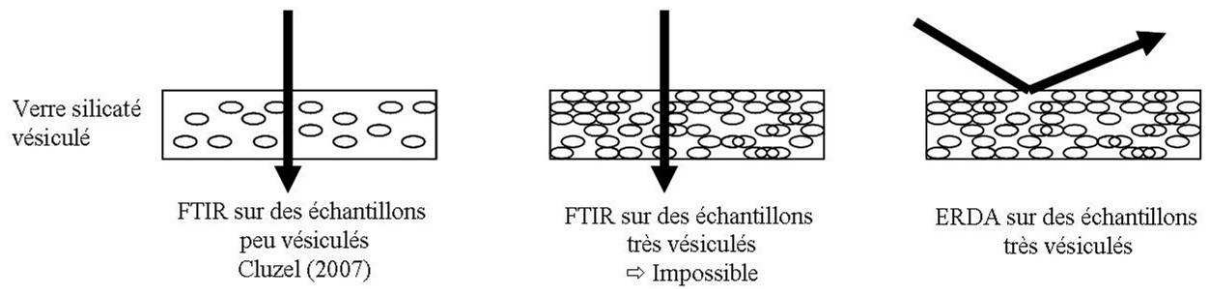
Pour caractériser en eau les produits trempés vésiculés, les verres ont été polis jusqu'au cœur, pour mesurer la teneur en eau là où la nucléation a débuté (pour s'affranchir de la perte en eau de la rondelle par diffusion du cœur vers les bords). Cependant, pour les échantillons les plus vésiculés, la connexion entre les bulles est telle qu'il ne reste que très peu de verre interstitiel, rendant le polissage difficile. Ces échantillons sont donc très difficiles à analyser : il ne reste en surface que les 'trous' des bulles ouvertes et les petites plages de verre silicaté dont on cherche à mesurer la teneur en eau (Figure V.21).



**Figure V.21 – Photographies par microscopie optique des verres vésiculés polis pour les analyses ERDA pour l'exp35 (a) et l'exp54 (b)**  
[1] plages vitreuses ; [2] trous (bulles ouvertes)

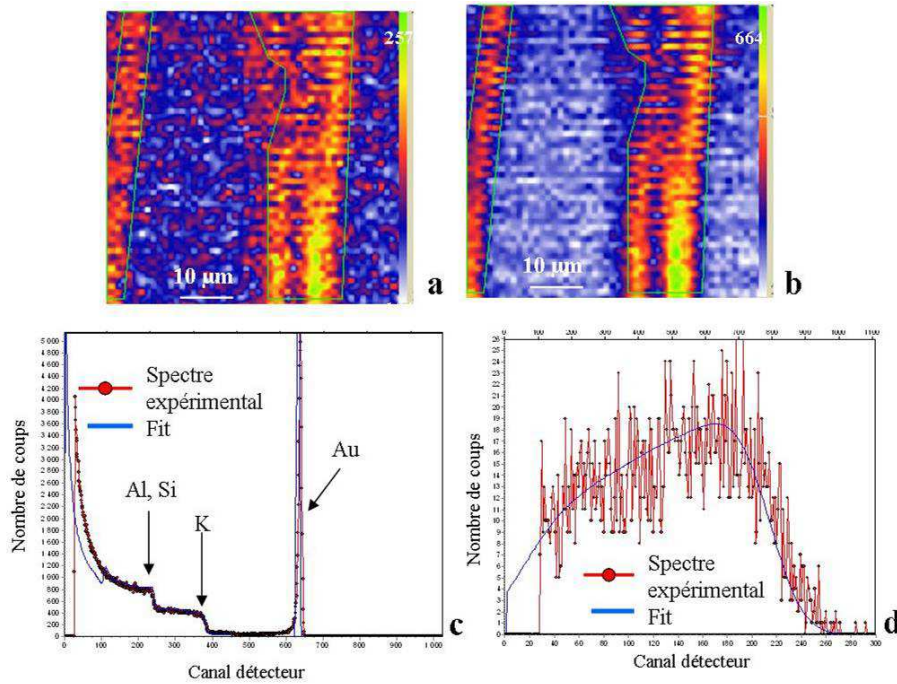
Lorsque les verres décomprimés sont peu vésiculés, il est possible de réaliser des analyses par spectroscopie infrarouge pour mesurer la teneur en eau dans le verre silicaté. Dans ce cas là, la taille du faisceau infrarouge doit être inférieure à la distance entre les bulles, afin que le faisceau, traversant tout l'échantillon, ne traverse que du verre et ne traverse pas une bulle (voir Cluzel, 2007 et Figure V.22).





**Figure V.22 – Schéma des mesures FTIR et ERDA des échantillons vésiculés**

Lorsque l'échantillon est très vésiculé, que les bulles sont toutes en interaction les unes avec les autres formant des chenaux, il est impossible d'analyser l'échantillon par transmission, donc par spectroscopie infrarouge, car le faisceau traverserait alors un mélange de bulles et de verre. Il serait difficile de déterminer la proportion exacte de bulles et de verre traversés. La méthode d'analyse par ERDA est une méthode qui permet d'analyser un échantillon dans les premiers microns de sa surface (voir chapitre III et Figure V.22) et de déterminer la teneur en eau. Comme nous l'avons vu au chapitre III, pour déterminer la teneur en eau dans le verre interstitiel, entre les bulles des échantillons vésiculés, nous extrayons des cartographies RBS et ERDA les zones où la statistique de comptage est la meilleure, et veillons à ce que ces zones soient parfaitement corrélées. Un exemple est présenté dans la Figure V.23. La zone extraite, en vert sur les cartographies, correspond à un filament vitreux de matière silicatée, entre deux bulles (Figure V.23.a, b). Ceci permet ensuite d'extraire les spectres associés de ces deux cartographies et d'en déduire la teneur en eau de la zone analysée (Figure V.23.c, d).



**Figure V.23 – Cartographies élémentaires RBS Si+Al+K (a) et ERDA H (b) et spectres RBS (c) et ERDA (d) associés**

Les résultats des analyses ERDA effectuées sur les échantillons vésiculés sont présentés dans le Tableau V.7 et la Figure V.23.

**Tableau V.7 – Détermination par ERDA des teneurs en eau des échantillons vésiculés**

Echantillon							
exp n°	Ech n°	Four <sup>1</sup>	$e_i$ <sup>2</sup>	T <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>i</sub> <sup>4</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>f</sub> cœur <sup>5</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>f</sub> bords <sup>6</sup>
			µm	µm	%pds	%pds	%pds
23	H8.14	5	302	900	7,1	1,2	nd
28	H8.13	7	313	900	6,9	2,1	nd
30	H8.20	8	324	900	7,0	0,5	nd
32	H2.4	2	350	900	7,1	1,9	0,9
42	H16.4	9	476	900	7,0	2,4	nd
45	H13.10	9	604	900	nd	7,6	nd
48	H14.9	9	645	900	7,0	1,2	nd
53	H14.6	9	789	900	nd	nd	nd
54	H13.7	8	1013	900	7,1	nd	nd
33	H6.5	3	350	850	nd	1,1	nd
50	H13.5	9	650	950	7,1	3,0	nd
51	H13.8	9	659	1000	7,0	nd	nd

nd : non déterminé

<sup>1</sup> Four utilisé pour l'expérience

<sup>2</sup> Epaisseur initiale

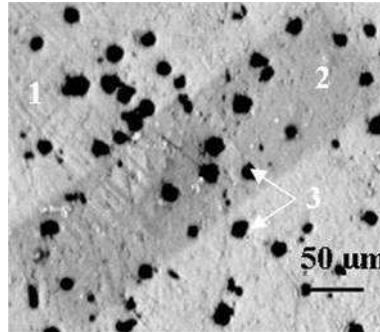
<sup>3</sup> Température de l'expérience

<sup>4</sup> Teneur en eau initiale de la rondelle (mesurée par FTIR)

<sup>5</sup> Teneur en eau finale au cœur de la rondelle

<sup>6</sup> Teneur en eau finale sur les bords de la rondelle

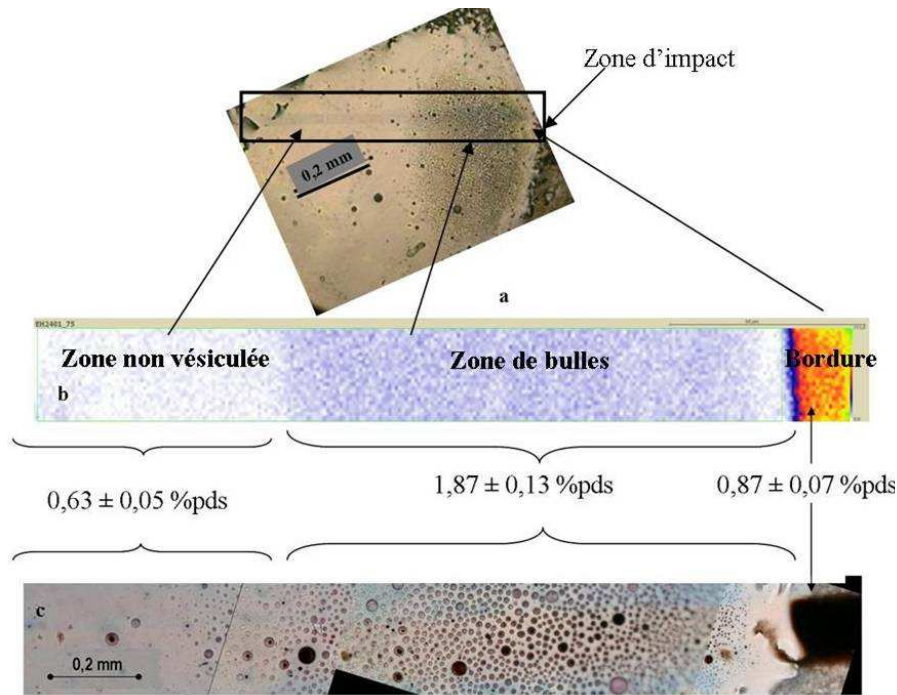
L'un des échantillons (exp45), trempé juste après la nucléation, a une teneur en eau de  $7,6 \pm 0,3$  %pds, alors que la teneur initiale du verre de départ mesurée est de  $7,1 \pm 0,2$  %pds. Ces deux valeurs sont donc concordantes, aux incertitudes des mesures près (Figure V.24).



**Figure V.24 – Photographie par microscopie optique en réflexion de l'échantillon de l'exp45** [1] en gris clair : verre silicaté riche en eau ; [2] en gris foncé : impact du faisceau d' $\text{He}^+$  ; [3] en noir : bulles d'eau à l'affleurement

Cela renforce l'idée que la teneur en eau au cœur des échantillons d'épaisseur supérieure à 600 µm au moment de la décompression est proche de la teneur en eau initiale du verre.

Pour un échantillon (exp32), nous avons pu réaliser une analyse RBS et ERDA traversant tout le diamètre de la rondelle de verre. Cette analyse permet de déterminer la teneur en eau des zones vésiculées et non vésiculées (Figure V.25). Pour cette analyse, les cartographies RBS et ERDA sont parfaitement corrélées et les spectres RBS et ERDA parfaitement reproductibles.



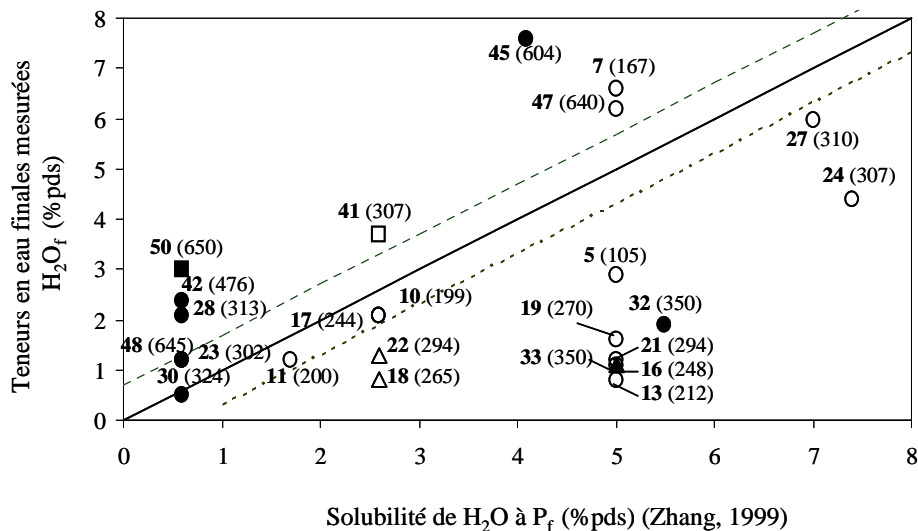
**Figure V.25 – Profils de teneurs en eau tout le long de la rondelle de verre (exp32)** Trace de l'impact du faisceau d'ions He lors de l'analyse (a), Cartographie du nombre de coups reçus par le détecteur de la zone analysée (b), zoom de la zone analysée (c)

Cette cartographie permet de montrer que les des bordures de verre non vésiculées sont appauvries en eau (0,63-0,87 %pds) par rapport au cœur vésiculé (1,87 %pds) en raison de la perte en eau par diffusion dans l'Ar à haute température. Cette expérience a été trempée à 1750 bar, ce qui explique une teneur en eau encore élevée et un rayon moyen des bulles est très petit, de l'ordre de 6  $\mu\text{m}$ . L'une des bordures du verre non vésiculé est enrichie en eau par rapport à l'autre (0,87 %pds par rapport à 0,63 %pds), ce qui pourrait être du à un gradient thermique et donc à une perte en eau par diffusion non homogène sur toute la rondelle de verre (ce qui est supporté également par le fait que la nucléation n'a pas eu lieu au centre de la rondelle).

## B.4. Vésicularité et densité numérique de bulles

### B.4.1. La vésicularité

Afin de vérifier si le processus de vésiculation a atteint l'équilibre au cours de la décompression, nous comparons tout d'abord la teneur en eau finale mesurée sur les échantillons (qu'ils soient vésiculés ou non ; Tableau V.4, Tableau V.5) avec les teneurs en eau égales à la solubilité de l'eau à la pression finale de l'expérience, calculées avec le modèle de solubilité de Zhang (1999). Les résultats sont présentés dans la Figure V.26. Une incertitude de  $\pm 0,7$  %pds est acceptée aussi bien aux vues des incertitudes sur le modèle de la solubilité que sur la mesure de la teneur en eau.



**Figure V.26 – Comparaison des teneurs en eau mesurées sur les verres avec la solubilité à la pression finale de l'expérience**

[étiquette = numéro d'expérience ; entre parenthèse = épaisseur de la rondelle de verre, symboles noirs = échantillons vésiculés ; symboles blancs = échantillons non vésiculés ;  
○ T = 900°C, □ T > 900°C, △ T < 900°C]

Sur la Figure V.26, on s'attendrait à ce que les expériences situées sur la droite 1:1 aient dégazé à l'équilibre puisque que la teneur en eau mesurée serait celle attendue à la pression finale. Les expériences qui sont situées au-dessus de cette droite n'auraient pas atteint l'équilibre au cours de la décompression, et aucun point ne devrait être en dessous de cette droite si l'on était en système fermé (pas de perte en eau par diffusion hors du liquide silicaté), ce qui n'est pas notre cas.

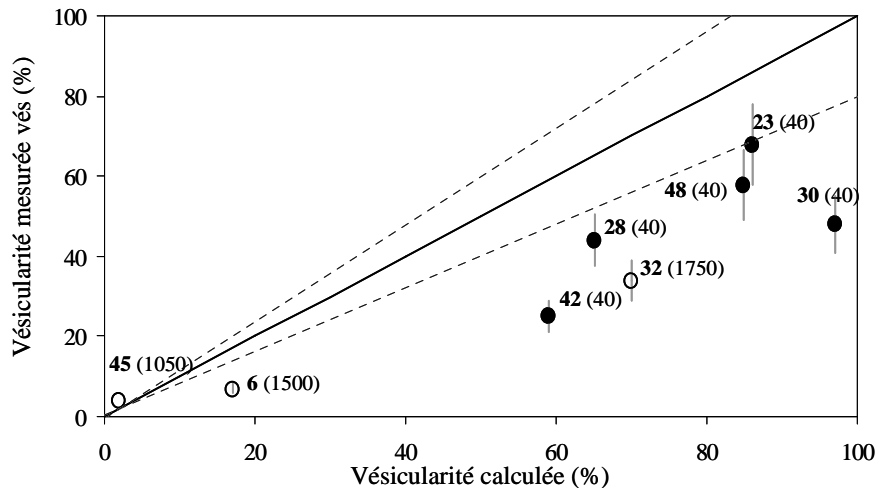
Les échantillons non vésiculés (points blancs de la Figure V.26) n'ont jamais atteint la sursaturation nécessaire pour déclencher une nucléation. Ces échantillons ont des épaisseurs inférieures à  $\sim 300 \mu\text{m}$  (sauf exp47), et il est probable que c'est la diffusion de l'eau dans l'argon qui n'ait pas permis d'atteindre la sursaturation, la majorité des échantillons ayant même perdu en leur cœur plus d'eau que la solubilité attendue à la pression finale de l'expérience.

Les échantillons vésiculés (point noirs) des expériences 30, 23 et 48 semblent avoir dégazé à l'équilibre.

Par contre, les échantillons vésiculés des expériences 28, 42, 50 et 45 (tous d'épaisseur  $> 300 \mu\text{m}$ ) pourraient ne pas avoir eu le temps d'exsoler toute leur eau au cours de la décompression. Pour l'exp45, la forte teneur en eau mesurée (7,6 %pds au lieu de  $\sim 4$  %pds) pourrait être justifiée par le fait que l'expérience a été trempée dès le début de la nucléation, peut être avant même que le processus de nucléation ait été achevé et que toute l'eau soit exsolvée.

Deux échantillons vésiculés (exp32, 33) ont des verres très appauvris en eau : 1-2 %pds au lieu de  $\sim 5$  %pds. L'exp33 a probablement eu deux événements de nucléation (Figure V.17), et si comme on le propose le second événement s'est produit pendant la trempe, il est alors normal que la teneur en eau finale du verre soit inférieure à celle escomptée. Cependant, cela ne peut expliquer le cas de l'exp32 qui montre une distribution unimodale des bulles (Figure V.18). Il serait envisageable que cet échantillon épais de  $350 \mu\text{m}$  n'ait pas pu atteindre la sursaturation nécessaire à la nucléation au cours de la décompression par perte en eau par diffusion, et que l'événement de nucléation observé soit également intervenu pendant la trempe à 1750 bar.

La Figure V.27 montre la relation entre les vésicularités mesurées sur les échantillons trempés (Tableau V.6) et les vésicularités calculées d'après le modèle de Jaupart & Allègre (1991), c'est-à-dire la porosité théorique qu'auraient les échantillons en fonction des teneurs en eau initiales (déterminées avant nucléation) et finales effectivement mesurées.



**Figure V.27 – Comparaison de la vésicularité mesurée sur les échantillons trempés avec celle calculée d'après Jaupart & Allègre (1991) à T = 900°C**

[étiquette = numéro d'expérience ; entre parenthèses = pression finale en bar ; symboles noirs = échantillons vésiculés ; symboles blancs = échantillons non vésiculés]

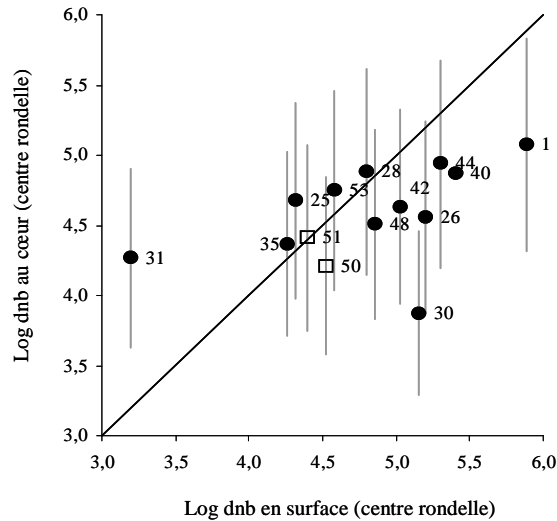
Les résultats montrent que la vésicularité mesurée est, pour la majorité des expériences, inférieure à celle attendue par la théorie, même pour les expériences qui ont dégazé proche de l'équilibre (23, 30, 48 ; Figure V.26).

Deux hypothèses peuvent être proposées : soit la croissance des bulles n'a pas eu assez de temps pour atteindre l'équilibre ; soit la plage analysée reflète le profil centrifuge de perte en eau par diffusion (une partie de la vésicularité analysée a été en fait initiée à plus basse teneur en eau que le centre de la rondelle).

#### B.4.2. La densité numérique de bulles

Nous avons mesuré la densité numérique de bulles (dnb) pour la majorité des échantillons, lorsque ceux-ci n'ont pas fragmenté (Tableau V.6). Dans la mesure du possible, la dnb a été déterminée au cœur de l'échantillon, dont on connaît la teneur en eau au moment de la nucléation, après polissage des échantillons jusqu'à leur cœur. Cependant certaines mesures de dnb n'ont pu être réalisées qu'à la surface des échantillons vésiculés, notamment pour les échantillons très fins et très vésiculés pour lesquels le polissage au cœur de l'échantillon n'était pas possible. Bien que l'on sache ces données potentiellement faussées par la perte en eau des échantillons, nous les avons comparées aux données du cœur des échantillons (Figure V.28).

Il apparaît que pour la majorité des échantillons analysés, les dnb de surface sont supérieures aux dnb de cœur, sauf pour l'exp31, et que la différence est au maximum de 0,5 unité logarithmique, excepté pour l'exp1 et l'exp30. Il est donc possible d'utiliser avec prudence les dnb de surface, en considérant que la dnb au cœur de l'échantillon pourrait être inférieure de 0,5 unité logarithmique.

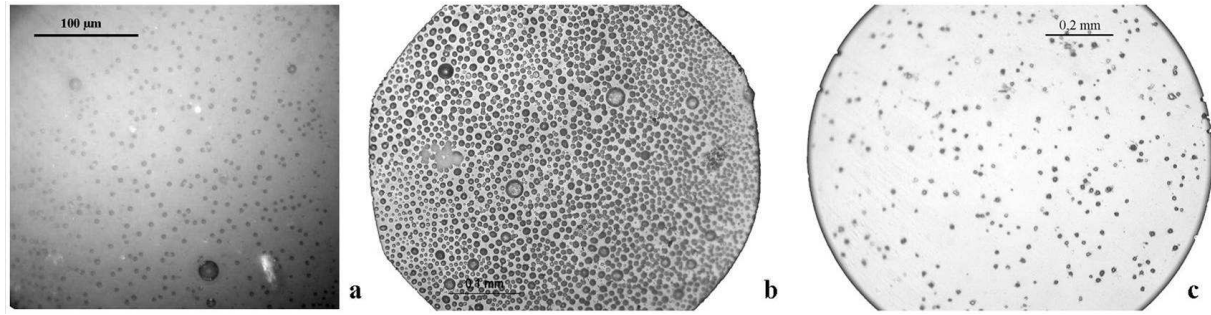


**Figure V.28 – Comparaison des densités numériques de bulles mesurées en surface et au cœur de la rondelle de verre**  
 [étiquette = numéro d'expérience  
 ● T = 900°C, □ T > 900°C]

Parce que la majorité des expériences a été trempée à une pression proche de la pression ambiante (40 bar) et que la coalescence est très importante, la dnb mesurée sur l'échantillon trempé est bien plus faible qu'elle n'était au moment de la nucléation.

Trois expériences (exp6, exp32, exp45) ont été trempées juste après le début de la nucléation (Figure V.29), et permettent de déterminer les densités numériques de bulles dans la phase où le rayon des bulles est très inférieur à la distance entre les bulles et avant que la coalescence devienne un processus majoritaire. On rappellera ici le doute sur l'exp32, qui a une teneur en eau finale anormalement basse (Figure V.26) et pour laquelle il n'est pas exclu que l'événement de nucléation soit intervenu pendant la trempe.

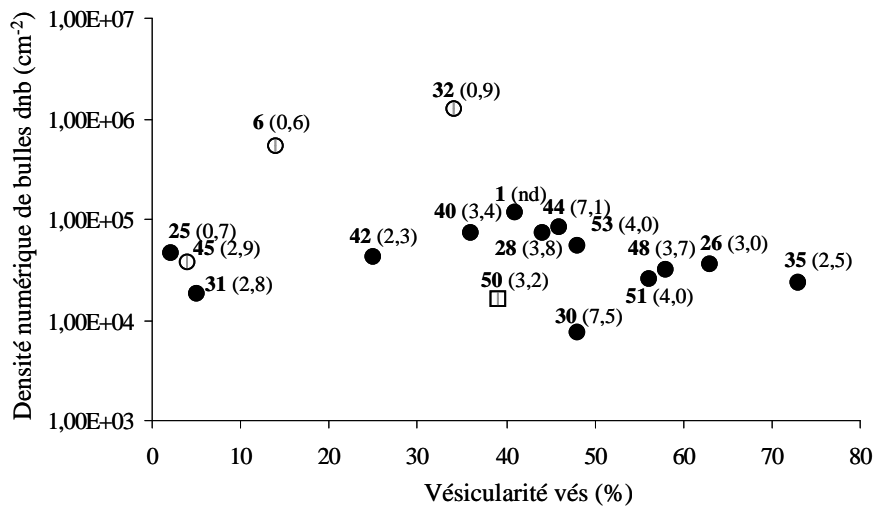




**Figure V.29 – Photographies par microscopie optique en lumière réfléchie des échantillons trempés juste après la nucléation**

- (a) exp6,  $dnb = 10^{5,7} \text{ cm}^{-2}$  en surface de l'échantillon  
 (b) exp32,  $dnb = 10^{6,1} \text{ cm}^{-2}$  au cœur de l'échantillon  
 (c) exp45,  $dnb = 10^{4,6} \text{ cm}^{-2}$  au cœur de l'échantillon

La dnb des exp6 et exp32 atteint  $10^{5,7}$  ( $\sim 10^{5,2}$  recalculée au cœur de l'échantillon) et  $10^{6,1} \text{ cm}^{-2}$  respectivement, valeurs supérieures à celles mesurées pour les expériences trempées à 40 bar, soit  $10^{4,5} \text{ cm}^{-2}$  (Figure V.30). Or pour ces trois expériences, les photos des échantillons montrent que le processus de coalescence a déjà commencé (Figure V.18), suggérant que les dnb mesurées sur ces 3 échantillons sont encore inférieures aux dnb attendues au moment de la nucléation.



**Figure V.30 – Densité numérique de bulles en fonction de la vésicularité**

[étiquette = numéro d'expérience ; points noirs = expériences à 900°C ; points blancs = expériences à 900°C, trempées juste après nucléation ; carré blanc = expériences réalisées à T > 900°C Centre parenthèses = taux de décompression]

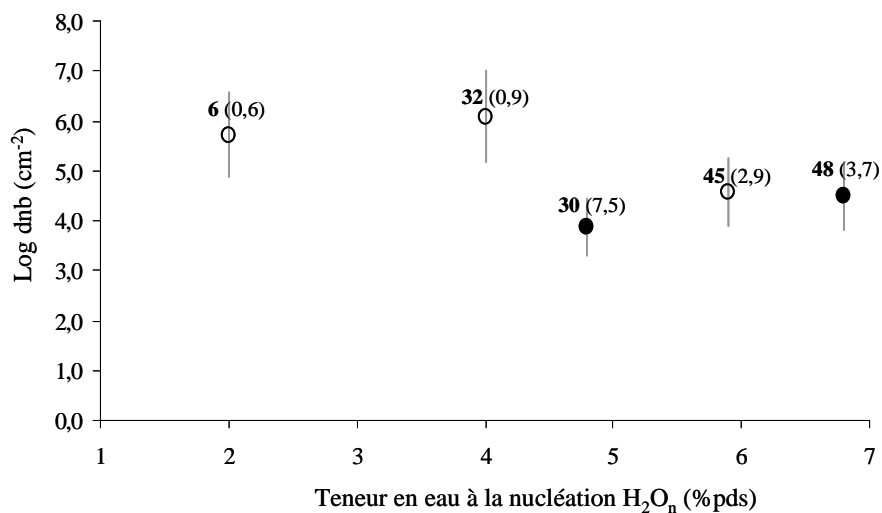
Nous avons converti nos dnb mesurées en 2D en 3D, en utilisant la distribution de taille de bulle réalisée à partir des photographies par microscopie optique des échantillons trempés et en utilisant la formulation de Gardner *et al.* (1999) (voir section III.D.2.2.). Les résultats de ces dnb sont reportés dans le Tableau V.6.

### B.4.3. Influence de divers paramètres sur la densité numérique de bulles

#### Influence de la teneur en eau

La Figure V.31 présente la dnb mesurée au cœur de l'échantillon en fonction de la teneur en eau calculée au moment de la nucléation pour les trois échantillons trempés après la nucléation (exp6, exp32, exp45).

La teneur en eau de l'échantillon de l'exp6 a été estimée à trois fois moins que celle de l'échantillon de l'exp32, soit ~ 1,3 %pds, en raison de son épaisseur trois fois moins grande (113 contre 350  $\mu\text{m}$ ). Ce diagramme montre qu'à un taux de décompression comparable (0,6 et 0,9  $\text{bar.s}^{-1}$ ), la dnb des exp6 et exp32 est constante avec la teneur en eau. Bien que deux expériences ne soient pas suffisantes pour conclure, il semblerait que la densité numérique de bulles soit peu influencée par la teneur en eau au moment de la nucléation.



**Figure V.31 – Densité numérique de bulles en fonction de la teneur en eau au moment de la nucléation**

[étiquette = numéro d'expérience ; point blanc = expérience trempée juste après la nucléation ; entre parenthèses = taux de décompression ; T = 900°C]

## **Influence du taux de décompression**

Nous n'avons pas assez d'arguments pour déterminer l'influence du taux de décompression sur la densité numérique de bulles, en l'absence d'expériences peu affectées par la coalescence ayant la même teneur en eau initiale. Si la teneur en eau a peu d'influence sur la dnb, la Figure V.31 montre que la dnb diminue sensiblement avec l'augmentation du taux de décompression. Cependant, les travaux précédents sur la nucléation homogène dans des verres rhyolitiques au cours d'une décompression montrent la tendance inverse, avec une forte augmentation de la densité numérique de bulles avec l'augmentation de la vitesse de décompression (*e.g.* Mourtada-Bonnefoi & Laporte, 2004 ; Toramaru, 2006 ; Cluzel, 2007).

## **Influence de la température**

Les exp53, exp50, exp51 ont été réalisées à 900, 950 et 1000°C, à un taux de décompression similaire de 3-4 bar.s<sup>-1</sup>, à partir d'échantillons ayant 6,8 %pds d'eau avant la nucléation et trempés à 40 bar. Les dnb de ces échantillons sont de 10<sup>4,7</sup> à 900°C, 10<sup>4,2</sup> à 950°C, et 10<sup>4,4</sup> cm<sup>-2</sup> à 1000°C. Nous concluons donc que soit la coalescence (relativement importante pour des vésicularités de 39-56 %) masque l'effet de la température, soit il n'y a pas d'effet de la température entre 900 et 1000°C sur la dnb.

## C. Discussion

L'objectif de cette étude est de valider l'utilisation d'un autoclave à chauffage interne équipé de fenêtres transparentes et une stratégie expérimentale pour l'étude *in situ* du dégazage d'un verre haplogranitique au cours d'une décompression dans des conditions P-T magmatiques.

Les problèmes techniques initiaux étaient importants et nous avons tenté de les maîtriser. Certains ont été résolus, telles que l'observation de la nucléation et la quantification de la teneur en eau initiale. Cependant d'autres difficultés restent encore en suspens, telles que la limitation de la perte en eau de l'échantillon par diffusion et une meilleure observation du processus de vésiculation *in situ*.

Le système d'observation actuel ne permet cependant pas de caractériser *in situ* l'évolution de la croissance et de la coalescence des bulles au cours de la décompression. Afin d'optimiser les résultats de ces expériences, nous avons donc étudié les textures des échantillons trempés, après expérience.

### C.1. Perte en eau des verres expérimentaux : importance et applicabilité

De part la conception de la chambre à échantillons de l'autoclave transparent, nos échantillons sont en contact direct avec le milieu de pression, ici l'argon. Cela provoque la déshydratation partielle du verre dès que la température de transition vitreuse est dépassée.

Pour réduire l'ampleur de la diffusion, nous avons testé différentes épaisseurs de rondelles de verre (jusqu'à 1 mm). Cependant, pour ces échantillons épais, l'observation est très difficile, et la forte expansion volumique à basse pression finale (~ 40 bar pour une majorité d'expériences) peut provoquer la pulvérisation de l'échantillon ou la casse du four dans l'autoclave.

Le protocole expérimental « idéal » est par conséquent un compromis entre les contraintes techniques de l'autoclave, les contraintes d'observation et le processus de perte en eau de l'échantillon dans l'argon. Ce protocole requiert l'utilisation d'échantillons d'épaisseur inférieure à 1 mm, pour lesquels nous avons dû déterminer des lois de pertes en eau en fonction de l'épaisseur initiale des rondelles de verre, à partir des mesures de teneurs en eau

au cœur des échantillons non vésiculés et du temps passé au-dessus de la température de transition vitreuse.

Ces lois montrent que seuls les cœurs des échantillons d'épaisseur supérieure à 600  $\mu\text{m}$  conservent leur teneur en eau initiale, soit  $\sim 7\%$  pds, alors que les rondelles plus fines ont un cœur contenant moins de 7 %pds. L'erreur sur les déterminations s'est avérée relativement importante et inversement proportionnelle aux épaisseurs des rondelles. Cependant, ces lois nous permettent d'étudier l'influence de la teneur en eau initiale sur les conditions de nucléation (pression de nucléation, densité numérique de bulles).

## **C.2. Nucléation des bulles : influence de la teneur en eau et du taux de décompression**

La nucléation des bulles se traduit par un assombrissement continu de la chambre à échantillon, débutant le plus souvent au milieu de la rondelle pour se propager sur tout l'échantillon. La nucléation est parfaitement homogène, en l'absence de sites préférentiels de nucléation, tels que des cristaux, des bulles initiales, ou des bordures de capsule. En effet, sur les bordures des échantillons, nous n'avons pas observé de nucléation hétérogène *in situ* ou sur les échantillons trempés, comme reporté pour les expériences de nucléation en capsules fermées par Mourtada-Bonnefoi & Laporte (2002). L'échantillon de départ étant directement en contact avec l'Ar, et la rondelle de verre perdant de l'eau préférentiellement par les bordures, la sursaturation requise pour la nucléation sur les bords des rondelles, même hétérogène donc nécessitant un degré de sursaturation plus faible que dans le cas de la nucléation homogène, n'a pas été atteinte.

La comparaison des teneurs en eau mesurées par ERDA et par FTIR sur les échantillons trempés avec les solubilités d'eau calculées à la pression finale (Zhang et al., 1999) nous indiquent que les échantillons d'épaisseur inférieure à  $\sim 300\ \mu\text{m}$  ont perdu plus d'eau par diffusion dans l'argon ambiant que la solubilité attendue à pression finale, et n'ont par conséquent pas pu nucléer. Pour les échantillons plus épais dont les teneurs en eau mesurées sont égales ou supérieures à la solubilité à pression finale, certains n'ont pu atteindre les sursaturations suffisantes pour déclencher une nucléation, alors que d'autres ont nucléé, notamment ceux décomprimés jusqu'à 40 bar.

### C.2.1. Pression de nucléation, pression de sursaturation

Pour la première fois, la pression de nucléation d'un liquide silicaté hydraté en décompression isotherme a été déterminée *in situ* avec une précision de 5 à 100 bar suivant les expériences. Elle est directement fonction de la teneur en eau au moment de la nucléation, et varie de quelques centaines de bars pour les échantillons contenant ~ 4 %pds d'eau jusqu'à ~ 2,2 kbar pour les échantillons contenant 7 %pds d'eau. La pression de nucléation a été exprimée en fonction de la teneur en eau à la nucléation selon l'équation suivante :

$$P_n = 566(H_2O_n) - 2086, (R^2=0,9) \text{ avec } P_n \text{ en bar } (\pm 50 \text{ bar}) \text{ et } H_2O_n \text{ en \%pds}$$

Nous avons également montré une légère corrélation positive sur la pression de nucléation avec le taux de décompression, selon l'équation suivante donnée pour une teneur en eau initiale de 6 %pds :

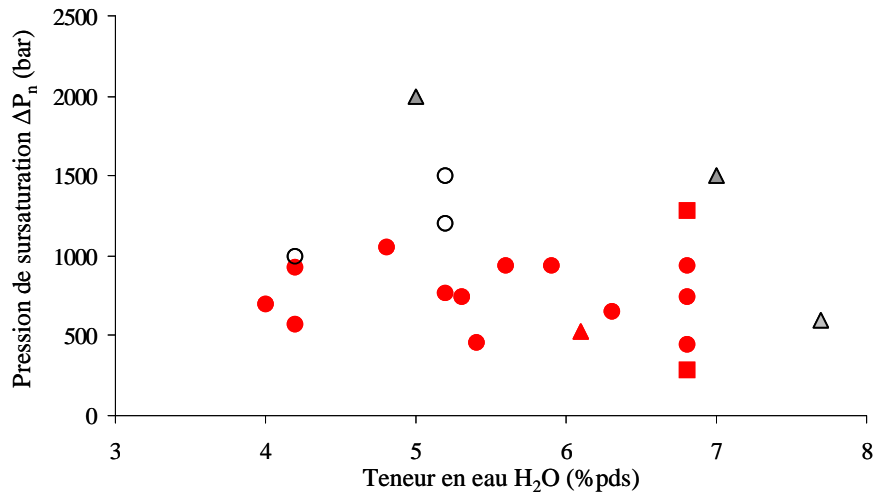
$$P_n(6\%pds) = 110(dP/dt) + 810$$

avec  $P_n$  en bar ( $\pm 50$  bar) et  $dP/dt$  en  $\text{bar.s}^{-1}$  et pour une gamme de taux de décompression variant entre 2 et 8  $\text{bar.s}^{-1}$ .

Cette tendance est en accord avec les résultats des expériences de Mourtada-Bonnefoi & Laporte (2004) et Cluzel (2007) qui montrent que la pression de nucléation n'est que peu influencée par le taux de décompression, pour une variation de trois ordres de grandeur du taux de décompression.

La pression de sursaturation nécessaire à la nucléation des bulles a été déterminée par différence entre la pression de solubilité correspondant à la teneur en eau déterminée au moment de la nucléation et la pression de nucléation observée *in situ*. Pour nos expériences, la pression de sursaturation varie de 0,3 à 1,3 kbar. Nous n'avons pas observé d'effet majeur de la teneur en eau initiale sur la pression de sursaturation pour un taux de décompression de 3-4  $\text{bar.s}^{-1}$ . Cependant, les études précédentes ont montré que la pression de sursaturation dépendait de la teneur en eau initiale (Mourtada-Bonnefoi & Laporte, 2002). Nous pensons que nos erreurs importantes sur la détermination de la teneur en eau avant nucléation peuvent masquer son effet réel sur la pression de sursaturation.

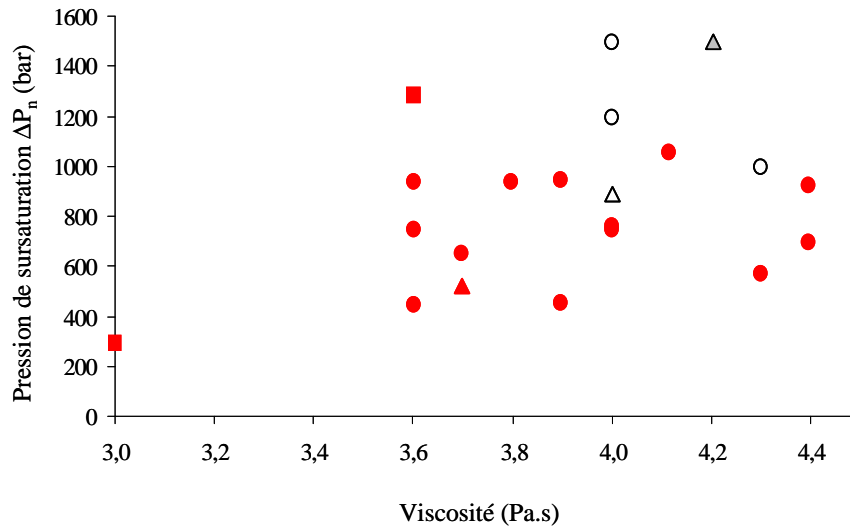
Les valeurs de pression de sursaturation de la littérature, pour les expériences de nucléation homogène réalisées pour des conditions P-T similaires aux nôtres et en autoclaves à chauffage externe sur des verres rhyolitiques hydratés vont de 500 à 1500 bar (*e.g.* Gardner, 1999 ; Mangan & Sisson, 2000 ; Mourtada-Bonnefoi & Laporte, 2002, 2004 ; Cluzel, 2007). En comparaison avec ces expériences, nos données sont légèrement inférieures (Figure V.32).



**Figure V.32 – Pression de sursaturation en fonction de la teneur en eau du verre de départ**

[en rouge = cette étude ; ronds : T = 900°C ; triangles : T < 900°C ; carrés : T > 900°C ; en blanc = Mangan & Sisson, 2000 (900°C, dP/dt de 85 bar.s<sup>-1</sup>) ; en gris = Mourtada-Bonnefoi & Laporte, 2002 (800°C), 2004 (800°C, dP/dt de 0,3 à 10 bar.s<sup>-1</sup>)]

Une hypothèse pouvant expliquer que les pressions de sursaturation de nos expériences soient légèrement plus faibles que les données de la littérature serait un effet de la viscosité. En effet, la Figure V.33 montre que la pression de sursaturation et la viscosité des échantillons juste avant la nucléation sont positivement corrélées. Nos échantillons sont moins visqueux que ceux de la littérature (tous de composition rhyolitiques et saturés en eau uniquement), et pourraient de ce fait avoir des pressions de sursaturation plus faibles (donc des pressions de nucléation plus élevées).



**Figure V.33 – Pression de sursaturation en fonction de la viscosité du verre**

[en rouge = cette étude ; ronds : T = 900°C ; triangles : T < 900°C ; carrés : T > 900°C ; en blanc = Mangan & Sisson, 2000 (900°C, dP/dt de 85 bar.s<sup>-1</sup>) ; en gris = Mourtada-Bonnefoi & Laporte, 2002 (800°C), 2004 (800°C, dP/dt de 0,3 à 10 bar.s<sup>-1</sup>)]

### C.2.2. Densité numérique de bulles (dnb)

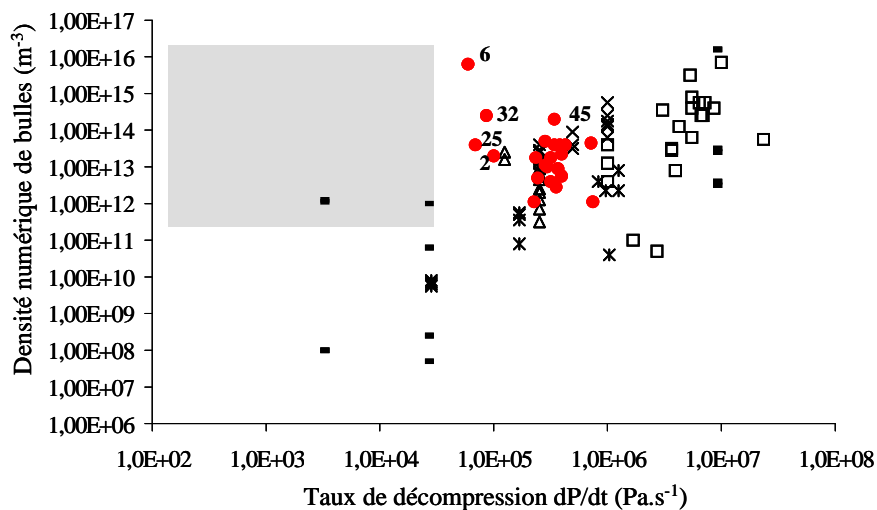
Pour la majorité des échantillons, la densité numérique de bulles mesurée sur les échantillons trempés ne reflète pas la dnb réelle au moment de la nucléation, en raison d'une coalescence importante des bulles. Seule une expérience a été trempée dès l'événement de nucléation observé (exp45), et montre une dnb d'environ 10<sup>4,6</sup> cm<sup>-2</sup> pour un taux de décompression de 3 bar.s<sup>-1</sup>. Les dnb de deux autres expériences trempées à haute pression et présentant très peu de figures de coalescence ont été assimilées aux dnb proches de celles de la nucléation, avec des valeurs de 10<sup>5,7</sup> cm<sup>-2</sup> (exp6) et 10<sup>6,1</sup> cm<sup>-2</sup> (exp32). Il est à noter que pour ces deux expériences, on ne peut pas exclure que l'événement de nucléation soit intervenu pendant la trempe.

Ces deux dernières expériences, réalisées à un taux de décompression comparable (0,6-0,9 bar.s<sup>-1</sup>), ne montrent pas d'influence de la teneur en eau (4 %pds et ~1.3 %pds) sur la dnb, mais il est évident que deux données ne suffisent pas pour conclure. De même, nous avons trop peu d'arguments pour déterminer l'influence du taux de décompression sur la dnb.

Afin de comparer les dnb de nos expériences de décompression avec celles existant dans la littérature, nous avons converti nos dnb mesurées en 2D en 3D (voir section B.4.2 et Tableau V.6).



La Figure V.34 montre les dnb de nos échantillons en fonction du taux de décompression, compilées avec les données de la littérature. De manière générale, la densité numérique de bulles de nos échantillons est en accord avec les résultats de la littérature. Elles ont cependant été toutes décomprimées un ordre de grandeur plus vite que les ponces naturelles. Dans le détail, nos échantillons trempés juste après la coalescence (à des pressions supérieures à 1 kbar), définis comme potentiellement les moins affectés par la coalescence des bulles et donc les plus représentatifs de la densité numérique de bulles au moment de la nucléation (exp6, exp32, exp45) sont en marge des données de la littérature. Nous avons vu que leur dnb plus élevées pourraient être dû à une viscosité du liquide silicaté plus élevée, notamment en raison de leur faible teneurs en eau (1-2 %pds pour l'exp6 et 4 %pds pour l'exp32). L'échantillon contenant 6 %pds d'eau (exp45) est plus proche des données de la littérature obtenues à partir d'échantillons riches en eau. Les échantillons des deux expériences exp6 et exp32 se rapprochent des conditions des ponces naturelles, notamment grâce à des viscosités plus fortes (faibles teneurs en eau) et des taux de décompression plus rapides ( $< 1 \text{ bar.s}^{-1}$ ) que les données de la littérature.



**Figure V.34 – Densité numérique de bulles en fonction du taux de décompression**  
{tiré de Toramaru, 2006}

[étiquette = numéro d'expérience ; en rouge = cette étude ; ■ Ponces naturelles ; × Gardner *et al.* (1999) ; Δ Gardner *et al.* (2000) ; - Mangan & Sisson (2000) ; □ Mourtada-Bonnefoi & Laporte (2002) ; \* Mourtada-Bonnefoi & Laporte (2004)]

Par conséquent, il serait intéressant pour atteindre le domaine des ponces naturelles, de réaliser des expériences de décompression sur des échantillons contenant initialement peu d'eau (1-4 pds%), avec des taux de décompression de l'ordre de  $0,1 \text{ bar.s}^{-1}$ .

### C.3. Croissance et coalescence des bulles

Le système optique associé à l'autoclave transparent ne nous a pas permis de visualiser la croissance et la coalescence des bulles *in situ* en pression et en température. Nous ne pouvons donc pas étudier l'évolution de ces processus au cours de la décompression. Cependant l'étude après expérience des produits trempés nous renseigne sur certaines caractéristiques de ces processus.

Les vésicularités mesurées sont en général inférieures aux vésicularités calculées (Jaupart & Allègre, 1991), reflétant soit le fait que la croissance des bulles n'ait pas atteint l'équilibre pendant le temps imparti à la décompression, soit le fait que le profil centrifuge de la perte en eau par diffusion impliquant qu'une partie de la porosité analysée correspond à des teneurs en eau initiales plus faibles que celles déterminées au coeur de l'échantillon.

La distribution de la taille des bulles est unimodale (sauf pour les exp3 et exp33 pour lesquelles on soupçonne un second événement de nucléation lors de la trempe), avec des rayons moyens de 5 à 45  $\mu\text{m}$ . Pour une pression finale donnée, la taille des bulles est plus élevée pour les échantillons les plus riches en eau, directement en relation avec la teneur en eau disponible pour la croissance des bulles.

Nos expériences ont montré que la coalescence est un processus qui commence très tôt après la nucléation, à des pressions élevées (1500-1750 bar ; Figure V.18), modifiant ainsi rapidement la densité numérique des bulles à la nucléation. Cependant la coalescence prend toute son ampleur dans les derniers 200 bars de la décompression, connectant les bulles jusqu'à former des chenaux. Cette observation a des conséquences importantes sur le développement de la perméabilité du magma et de la possibilité de perte en volatils qui conditionne dans le dernier kilomètre du conduit volcanique le caractère explosif ou effusif de l'éruption.



---

# Conclusions et perspectives

---

L'objectif de ce projet a été l'étude *in situ* du dégazage d'un liquide rhyolitique par décompression, dans des conditions de pression, température et composition chimique proches des conditions magmatiques naturelles.

Pour simuler ce type de processus, nous avons utilisé des outils expérimentaux à fenêtres transparentes : une cellule à enclumes de diamants (CED) et un autoclave à chauffage interne transparent (ACIT). Ces deux outils ont été techniquement modifiés afin de se rapprocher au mieux des conditions de décompression magmatiques.

Les résultats obtenus sur la nucléation, la croissance et la coalescence de bulles d'eau au cours d'une décompression ont permis en retour de valider ces dispositifs expérimentaux ainsi que la stratégie expérimentale adoptée. Cependant, certaines modifications techniques majeures n'ont pas pu être réalisées avec succès au cours de ce travail, mais nous proposerons quelques perspectives pour tenter d'y remédier.

### **Améliorations techniques et analytiques réalisées**

Le premier outil expérimental utilisé est une cellule à enclumes de diamants hydrothermale de type Bassett, qui a déjà été utilisée pour une étude expérimentale du dégazage de liquides magmatiques (Martel & Bureau, 2000). Cette cellule hydrothermale permet l'utilisation d'échantillons hydratés et possède une excellente résolution du système optique. Cependant, de manière générale, la mesure de la pression et de la température dans ce type d'outil est peu précise : la pression est déterminée indirectement après expérience et des gradients de températures significatifs peuvent exister dans la chambre à échantillon. Nous avons participé à la mise au point d'une technologie de pointe consistant à implanter des enclumes de diamants de B et de C, permettant au diamant de se comporter comme un semi-conducteur, et aux enclumes d'être particulièrement sensibles à la pression et à la température qu'on leur applique. La technique a été validée avec succès sur la mesure de la température au sein même de la chambre à échantillons pendant l'expérience.

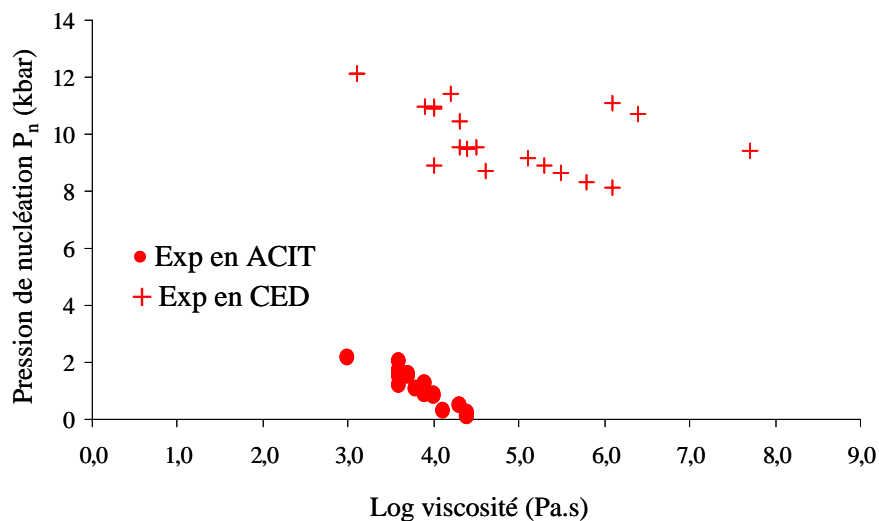
Le deuxième outil que nous avons utilisé est un autoclave à chauffage interne transparent, qui avait été initialement conçu pour l'étude des inclusions fluides et magmatiques piégées dans des minéraux de 1 à 4000 bar pour des températures de 200 à 850°C (Massare & Clocchiatti, 1987). La chambre à échantillons, le four et le système optique de cet autoclave ont dû être modifiés pour l'étude spécifique en décompression des liquides silicatés, nécessitant notamment de prendre en considération des échantillons hydratés, subissant de fortes

expansions volumiques, à des températures jusqu'à 1000°C, dans lesquels nous voulons observer des bulles de quelques microns (Gondé *et al.*, 2006 ; voir Annexe 1).

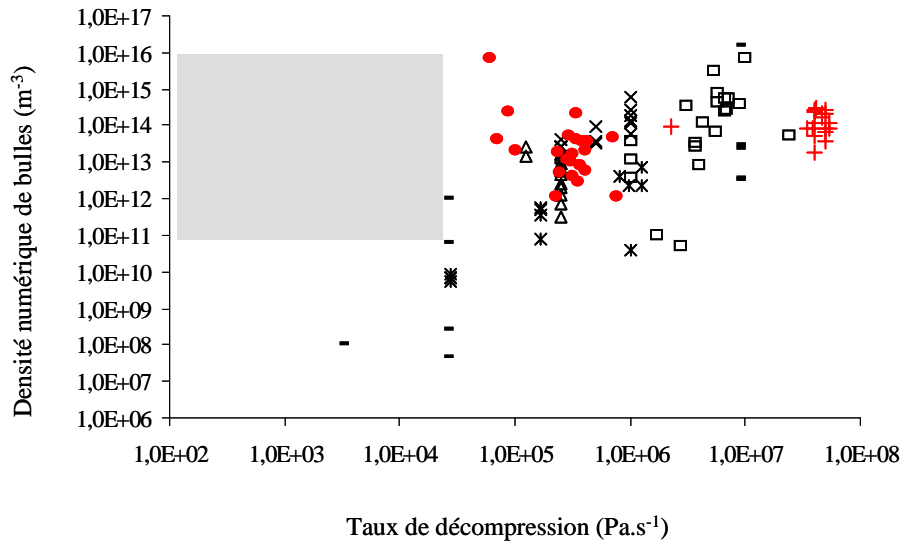
Enfin, afin de caractériser précisément les teneurs en eau des échantillons parfois vésiculés jusqu'à 68 % vol, nous avons utilisé pour la première fois sur des verres volcaniques synthétiques la technique d'analyse de l'eau par ERDA, présentant l'avantage d'être non destructrice et de bonne résolution spatiale.

## Implications volcanologiques

Les améliorations techniques et analytiques apportées nous ont permis d'étudier le dégazage (nucléation, croissance et coalescence des bulles) d'un liquide rhyolitique par décompression. En particulier, le processus de nucléation a été observé *in situ* et nous avons pu déterminer plusieurs paramètres influençant la pression de nucléation et la densité numérique de bulles, tels que la teneur en eau de l'échantillon avant nucléation, la viscosité du liquide silicaté (Figure VI.1) ou le taux de décompression (Figure VI.2).



**Figure VI.1 – Pression de nucléation en fonction de la viscosité du liquide haplogranitique avant nucléation**



**Figure VI.2 – Densité numérique de bulles en fonction du taux de décompression**

[■ Ponces naturelles ; × Gardner *et al.* (1999) ; △ Gardner *et al.* (2000) ; - Mangan & Sisson (2000) ; □ Mourtada-Bonnefoi & Laporte (2002) ; ★ Mourtada-Bonnefoi & Laporte (2004) ; ● cette étude, expériences en ACIT ; + cette étude, expériences en CED]

Nous avons observé de la nucléation homogène et hétérogène, avec un ou deux événements de nucléation. Pour le cas des décompressions non isothermes dans les CED, les lois de croissance de bulles qui vont coalescer ont été comparées à des bulles uniques : toutes sont de type logarithmique. Dans ces magmas visqueux où les bulles n'ont pas de vitesse propre par rapport au liquide, le processus de coalescence est directement relié à la distance entre deux bulles (donc à la densité numérique de bulles). Le processus de coalescence semble débiter très tôt après la nucléation des bulles et prend toute son ampleur à basse pression (< 200 bar), pouvant amener à un développement important de la perméabilité de l'échantillon, avec des implications directes sur le potentiel explosif versus effusif des magmas.

Ces résultats sont pour la plupart en accord avec les données existantes de la littérature et permettent ainsi de valider les outils expérimentaux et la stratégie adoptée pour l'étude du dégazage des magmas. Cependant, quelques problèmes techniques cruciaux restent à régler pour optimiser l'étude *in situ* des processus liés au dégazage par décompression.

## Perspectives

Le système optique des CED reste le moyen le plus précis pour observer en pression et en température le processus de vésiculation. Les enclumes de diamants implantées, validées comme capteurs de température, doivent maintenant également permettre de déterminer précisément la pression au niveau de l'échantillon. Cependant, les cellules hydrothermales utilisées ne permettent ni les décompressions isothermes, ni les conditions de basse pression ( $< 3$  kbar) des conduits volcaniques. Une cellule à enclumes de diamants à membranes pourrait peut-être résoudre ces problèmes (*e.g.* Chervin *et al.*, 1995).

Concernant l'autoclave transparent, l'une des difficultés majeures est la perte en eau de l'échantillon par diffusion dans l'argon environnant. Pour éviter cela, il serait nécessaire de changer la configuration de la chambre à échantillons et notamment de prévoir une chambre à échantillons hermétiquement fermée, tout en restant transparente pour permettre l'observation.

La deuxième difficulté majeure réside dans le système optique de l'autoclave, dont la distance à l'échantillon ne permet pas une résolution suffisante pour observer des objets de quelques microns. Une diminution de cette distance de travail par modification du dispositif interne de l'autoclave (chambre à échantillon, four, fenêtres de saphir) pourrait probablement permettre une amélioration de l'image.

Enfin, après la réalisation des différentes améliorations techniques nécessaires à une bonne observation et à l'obtention de conditions plus réalistes pour la décompression des magmas, il serait nécessaire de réaliser des expériences de décompression de manière plus systématique, en ne faisant varier qu'un paramètre à la fois, comme la composition chimique des verres de départ (aussi bien en éléments majeurs qu'en éléments volatils avec l'effet du  $\text{CO}_2$ ), la température, les pressions finales et initiales, ainsi que la vitesse de décompression. L'étude systématique de la nucléation hétérogène pourrait également être envisagée.





# Liste des figures

## Chapitre I – Contexte scientifique de l'étude

<b>Figure I.1</b> – Schéma synthétique du fonctionnement d'un volcan depuis la chambre magmatique jusqu'à la surface .....	23
<b>Figure I.2.</b> – Solubilité de l'eau d'après Zhang (1999) et fraction volumique de gaz d'après Jaupart & Allègre (1991) en fonction de la pression .....	24
<b>Figure I.3</b> – Densités numériques de bulles en fonction du taux de décompression .....	30
<b>Figure I.4</b> – Schéma du système multi-bulles .....	32
<b>Figure I.5</b> – Lois de croissance d'un bulle pour une pression finale constante .....	34

## Chapitre II – Techniques expérimentales et développements méthodologiques

<b>Figure II.1</b> – Photographie de l'autoclave à chauffage interne (ISTO) .....	47
<b>Figure II.2</b> – Schéma de la cellule sous pression .....	48
<b>Figure II.3</b> – Photographie de l'autoclave à chauffage interne transparent (LPS).....	49
<b>Figure II.4</b> – Schéma de principe de l'autoclave .....	50
<b>Figure II.5</b> – Photographies des deux obturateurs avant et arrière portant les fenêtres de saphir .....	50
<b>Figure II.6</b> – Schéma de la cellule haute pression .....	51
<b>Figure II.7</b> – Schéma du four .....	52
<b>Figure II.8</b> – Schéma général de la chambre à échantillons .....	53
<b>Figure II.9</b> – La chambre à échantillons .....	53
<b>Figure II.10</b> – Transition $\alpha \rightarrow \beta$ de AgI .....	55
<b>Figure II.11</b> – Diagramme de phase P-T de AgI.....	56
<b>Figure II.12</b> – Diagramme de phase P-T de LaAlO <sub>3</sub> .....	59
<b>Figure II.13</b> – Fusion de Ag à HP et HT.....	60
<b>Figure II.14</b> – Diagramme de phase P-T de Ag.....	61
<b>Figure II.15</b> – Schéma de principe de fonctionnement de la CED .....	63
<b>Figure II.16</b> – Schéma de principe et photographie de la CED de type Bassett.....	67
<b>Figure II.17</b> – Schéma des enclumes supérieure et inférieure .....	68
<b>Figure II.18</b> – Schéma de fermeture de la cellule .....	68
<b>Figure II.19</b> – Schéma de la position des thermocouples sur les diamants.....	69
<b>Figure II.20</b> – Exemple de courbe de calibration de la température.....	70
<b>Figure II.21</b> – Schéma simplifié des différents types de dopage des semi-conducteurs.....	75
<b>Figure II.22</b> – Schéma simplifié de l'accélérateur ARAMIS .....	78
<b>Figure II.23</b> – Schéma du projecteur d'ions RUBION .....	79
<b>Figure II.24</b> – Schéma de la diode p-i-p .....	80
<b>Figure II.25</b> – Mesure de la variation du signal d'intensité du courant électrique en fonction de la pression et à température ambiante .....	80
<b>Figure II.26</b> – Support et masque pour l'implantation des lignes de B et des contacts entre les capteurs et les aiguilles de WC sur les pentes des diamants .....	82

<b>Figure II.27</b> – Schéma et photographie d'un diamant implanté.....	83
<b>Figure II.28</b> – Schéma de principe de la CED de type Burchard-Zaistev.....	84
<b>Figure II.29</b> – Schéma simplifié du montage central autour du diamant.....	85
<b>Figure II.30</b> – Montage de l'injection de courant et de la mesure de la résistance du diamant implanté.....	88
<b>Figure II.31</b> – Schéma équivalent de résistances mesurées sur les contacts des diamants implantés .....	88
<b>Figure II.32</b> – Photographies des diamants implantés Di2 et Di3 .....	89
<b>Figure II.33</b> – Résistance des diamants Di2 et Di3 mesurée sur les six paires de contacts extérieurs .....	91
<b>Figure II.34</b> – Résistance du diamant Di3 en fonction de la température pour deux séries de mesures, comparaison avec la résistance calculée .....	96
<b>Figure II.35</b> – Effet d'un changement de la valeur de la source de courant sur la mesure de la résistance dans le diamant Di2 .....	97
<b>Figure II.36</b> – Résistance du diamant Di2 en fonction de la température pour les contacts A2B2 et A1B1 .....	98
<b>Figure II.37</b> – Résistance du diamant Di2 en fonction de la température entre deux séries de mesures sans démontage de la cellule .....	99
<b>Figure II.38</b> – Résistance du diamant Di2 en fonction de la température entre deux séries de mesures après démontage de la cellule .....	99
<b>Figure II.39</b> – Résistance du diamant Di3 en fonction de la température pour les contacts A1B1 .....	100
<b>Figure II.40</b> – Résistance du diamant Di2 en fonction de la température pour les contacts A1B2, courbes de calibration du processus de fusion de S2.....	102
<b>Figure II.41</b> – Lois de variation de l'intensité du courant ou de la résistance d'un diamant implanté en fonction de la température .....	103

## Chapitre III – Techniques de caractérisation des échantillons expérimentaux

<b>Figure III.1</b> – Schéma du dispositif KFT.....	109
<b>Figure III.2</b> – Spectres infrarouges caractéristiques .....	111
<b>Figure III.3</b> – Schéma simplifié de la microsonde nucléaire du LPS .....	115
<b>Figure III.4</b> – Schéma de principe de l'analyse ERDA .....	115
<b>Figure III.5</b> – Schéma de principe de l'analyse par RBS .....	116
<b>Figure III.6</b> – Schéma de principe de l'analyse par PIXE .....	116
<b>Figure III.7</b> – Schéma de principe de l'analyse ERDA .....	118
<b>Figure III.8</b> – Cartographies, spectres RBS et ERDA et photographies de la zone analysée par ERDA.....	120
<b>Figure III.9</b> – Image extraite d'un film d'une expérience avec la mesure de la pression et de la température en temps réel.....	122
<b>Figure III.10</b> – Aires et rayons équivalents des bulles d'eau en fonction du temps .....	123
<b>Figure III.11</b> – Calcul de la densité numérique de bulles et du rayon des globules pour les expériences en cellules à enclumes de diamants réalisées avec HPG8.....	124
<b>Figure III.12</b> – Calcul de la densité numérique de bulles et de la surface analysée pour les expériences de décompression réalisées en autoclave transparent.....	125

## Chapitre IV – Etude *in situ* du dégazage d'un magma rhyolitique en décompression et à température décroissante

<b>Figure IV.1</b> – Configuration initiale d'une expérience de décompression en CED.....	129
<b>Figure IV.2</b> – Chambre à échantillons pendant la montée en température et en pression ...	130
<b>Figure IV.3</b> – Formation des globules de liquide silicaté .....	130
<b>Figure IV.4</b> – Nucléation et croissance des bulles d'eau pendant la trempe et la décompression dans un silicate liquide de composition TNPG5 .....	131
<b>Figure IV.5</b> – Taux de décompression induit par la baisse de la température .....	132
<b>Figure IV.6</b> – Observation du processus de nucléation en pression et en température pour les expériences de décompression en CED dans les verres de composition HPG8 (exp1).....	139
<b>Figure IV.7</b> – Observation du processus de nucléation en pression et en température pour les expériences de décompression en CED dans les verres de composition TNPG5 (exp9) .....	140
<b>Figure IV.8</b> – Nucléation sur site et nucléation homogène retardée .....	141
<b>Figure IV.9</b> – Pression de sursaturation en fonction du taux de décompression .....	142
<b>Figure IV.10</b> – Pression de sursaturation en fonction du rayon du globule silicaté.....	143
<b>Figure IV.11</b> – Densité numérique de bulles en fonction de la taille du globule.....	144
<b>Figure IV.12</b> – Densité numérique de bulles en fonction du taux de décompression.....	145
<b>Figure IV.13</b> – Mesure des rayons des bulles au fur et à mesure de la décompression pour les expériences avec HPG8.....	148
<b>Figure IV.14</b> – Mesure des rayons des bulles au fur et à mesure de la décompression pour les expériences avec TNPG5 .....	149
<b>Figure IV.15</b> – Lois de croissance pour les bulles uniques des expériences avec HPG8 et TNPG5 .....	150
<b>Figure IV.16</b> – Lois de croissance d'une bulle unique au cours d'une décompression accompagnée d'une baisse de température (expérience en CED) et au cours d'une décompression isotherme (calculé d'après l'équation 14 de Lyakhovsky <i>et al.</i> , 1996).....	152
<b>Figure IV.17</b> – Observation du processus de coalescence en pression et en température pour l'exp15 (HPG8).....	158
<b>Figure IV.18</b> – Rayons des deux bulles juste avant et après la coalescence .....	159
<b>Figure IV.19</b> – Lois de croissance des bulles A, B, et C .....	160
<b>Figure IV.20</b> – Lois de croissance d'une bulle unique et d'une bulle coalescée dans le cas où les deux bulles ont une taille finale équivalente.....	161
<b>Figure IV.21</b> – Lois de croissance d'une bulle unique et d'une bulle coalescée dans le cas où la bulle unique a un rayon final supérieur à celui de la bulle coalescée .....	161
<b>Figure IV.22</b> – Lois de croissance d'une bulle unique et d'une bulle coalescée dans le cas où la bulle unique a un rayon final inférieur à celui de la bulle coalescée.....	162
<b>Figure IV.23</b> – Distance entre les deux bulles de départ en fonction du temps nécessaire à la coalescence pour les expériences avec HPG8.....	163
<b>Figure IV.24</b> – Temps entre la nucléation et la coalescence en fonction de la viscosité au moment de la coalescence .....	164
<b>Figure IV.25</b> – Densité numérique de bulles en fonction du taux de décompression.....	166

## Chapitre V – Etude *in situ* du dégazage d'un magma rhyolitique en décompression et à température constante

<b>Figure V.1</b> – Teneurs en eau mesurées par FTIR tout le long d'une capsule .....	172
<b>Figure V.2</b> – Teneurs en eau des rondelles de verre H7.17 et H8.7 .....	173
<b>Figure V.3</b> – La chambre à échantillons dans l'autoclave transparent en P et T .....	176
<b>Figure V.4</b> – Craquèlement du verre silicaté au cours de l'augmentation de la T .....	177
<b>Figure V.5</b> – Pression en fonction du temps pour différents taux de décompression .....	178
<b>Figure V.6</b> – Profils de teneurs en eau mesurés par FTIR sur les échantillons décomprimés non vésiculés .....	188
<b>Figure V.7</b> – Teneurs en eau mesurées dans les échantillons après expérience en fonction du temps passé à $T > T_g$ .....	189
<b>Figure V.8</b> – Détermination de la pression de nucléation <i>in situ</i> pour les expériences 28, 50, 48 et 46 .....	192
<b>Figure V.9</b> – Teneurs en eau calculées au moment de la nucléation en fonction de l'épaisseur de la rondelle de verre .....	194
<b>Figure V.10</b> – Pression de nucléation en fonction de la teneur en eau calculée au moment de la nucléation .....	195
<b>Figure V.11</b> – Pression de sursaturation en fonction de la teneur en eau au moment de la nucléation .....	196
<b>Figure V.12</b> – Pression de nucléation en fonction du taux de décompression .....	197
<b>Figure V.13</b> – Photographies par microscopie optique des échantillons décomprimés d'épaisseur 300 $\mu\text{m}$ .....	200
<b>Figure V.14</b> – Photographies par microscopie optique des échantillons décomprimés d'épaisseur 450 $\mu\text{m}$ .....	201
<b>Figure V.15</b> – Photographies par microscopie optique des échantillons décomprimés d'épaisseur > 500 $\mu\text{m}$ .....	201
<b>Figure V.16</b> – Nombre de bulles en fonction de leur taille .....	202
<b>Figure V.17</b> – Photographies par microscopie optique en lumière transmise des deux échantillons qui possèdent au moins deux populations de bulles .....	204
<b>Figure V.18</b> – Figures de coalescence en cours sur les échantillons trempés, photographies par microscopie optique en lumière transmise .....	205
<b>Figure V.19</b> – Formation de chenaux de bulles coalescées et connexion des bulles entre elles, photographies par microscopie optique en lumière réfléchie .....	206
<b>Figure V.20</b> – Coalescence et expansion volumique suivant la pression finale de trempé, photographie par microscopie optique en lumière transmise .....	206
<b>Figure V.21</b> – Photographies par microscopie optique des verres vésiculés polis pour les analyses ERDA .....	207
<b>Figure V.22</b> – Schéma des mesures FTIR et ERDA des échantillons vésiculés .....	208
<b>Figure V.23</b> – Cartographie élémentaire RBS Si+Al+K et ERDA H+ et spectres RBS et ERDA associés .....	209
<b>Figure V.24</b> – Photographies par microscopie optique en réflexion de l'échantillon de l'expérience 45 .....	210
<b>Figure V.25</b> – Profils de teneurs en eau tout le long de la rondelle de verre .....	211
<b>Figure V.26</b> – Comparaison des teneurs en eau mesurées sur les verres avec la solubilité à la pression finale de l'expérience .....	212
<b>Figure V.27</b> – Comparaison de la vésicularité mesurée sur les échantillons trempés avec celle calculée d'après Jaupart & Allègre (1991) .....	214
<b>Figure V.28</b> – Comparaison des densités numériques de bulles en surface et au cœur des rondelles de verre .....	215

<b>Figure V.29</b> – Photographies par microscopie optique en lumière réfléchie des échantillons trempés juste après nucléation.....	216
<b>Figure V.30</b> – Densité numérique de bulles en fonction de la vésicularité.....	216
<b>Figure V.31</b> – Densité numérique de bulles en fonction de la teneur en eau au moment de la nucléation .....	217
<b>Figure V.32</b> – Pression de sursaturation en fonction de la teneur en eau du verre de départ .....	222
<b>Figure V.33</b> – Pression de sursaturation en fonction de la viscosité du verre.....	223
<b>Figure V.34</b> – Densité numérique de bulles en fonction du taux de décompression .....	224

## Chapitre VI – Conclusions et perspectives

<b>Figure VI.1</b> – Pression de nucléation en fonction de la viscosité pour toutes nos expériences de décompression .....	229
<b>Figure VI.2</b> – Densité numérique de bulles en fonction du taux de décompression pour toutes nos expériences de décompression.....	230



# Liste des tableaux

## Chapitre I – Contexte scientifique de l'étude

<b>Tableau I.1</b> – Densités numériques de bulles et rayons moyens des bulles mesurées dans des ponces provenant de quelques éruptions volcaniques majeures .....	27
--	----

## Chapitre II – Techniques expérimentales et développements méthodologiques

<b>Tableau II.1</b> – Résumé des domaines P-T des composés utilisés pour la calibration .....	54
<b>Tableau II.2</b> – Données théoriques et expérimentales sur les transitions de phase de AgI. ....	57
<b>Tableau II.3</b> – Données expérimentales des transitions de phase de LaAlO <sub>3</sub> .....	58
<b>Tableau II.4</b> – Données théoriques et expérimentales de la fusion de Ag.....	60
<b>Tableau II.5</b> – Caractéristiques des deux diamants utilisés pour cette étude.....	90
<b>Tableau II.6</b> – Résistance des diamants Di2 et Di3 en configuration de cellule ouverte ou fermée à pression et température ambiantes .....	92
<b>Tableau II.7</b> – Mesures de la résistance des diamants Di2 et Di3 en fonction de l'ajout de gaz et de la circulation d'eau à pression ambiante, via la diode p-i-p.....	93
<b>Tableau II.8</b> – Résumé des tests en température réalisés en CED Burchard-Zaistev .....	95

## Chapitre IV – Etude *in situ* du dégazage d'un magma rhyolitique en décompression et à température décroissante

<b>Tableau IV.1</b> – Composition chimique des verres de départ comparée à une rhyolite naturelle de la Montagne Pelée .....	128
<b>Tableau IV.2</b> – Conditions expérimentales des expériences de décompression en CED ....	134
<b>Tableau IV.3</b> – Conditions expérimentales et analytiques des décompressions en CED Bassett pour la nucléation des bulles uniques .....	137
<b>Tableau IV.4</b> – Conditions expérimentales et analytiques pour le processus de croissance des bulles uniques.....	147
<b>Tableau IV.5</b> – Conditions expérimentales et analytiques au cours du processus de coalescence.....	155



## Chapitre V – Etude *in situ* du dégazage d'un magma rhyolitique en décompression et à température constante

<b>Tableau V.1</b> – Teneurs en eau dans les verres de départ, mesurés par KFT et FTIR le long des cylindres de verre.....	174
<b>Tableau V.2</b> – Tableau récapitulatif des 54 expériences de décompression.....	180
<b>Tableau V.3</b> – Calculs de diffusion de l'eau pour les expériences de décompression.....	184
<b>Tableau V.4</b> – Détermination par FTIR des teneurs en eau des échantillons décomprimés non vésiculés .....	187
<b>Tableau V.5</b> – Données et résultats des expériences de décompression en ACIT.....	193
<b>Tableau V.6</b> – Paramètres texturaux des échantillons vésiculés.....	203
<b>Tableau V.7</b> – Détermination par ERDA des teneurs en eau des échantillons vésiculés ....	209

# Annexes

## Article 1

**Gondé C., Massare D., Bureau H., Martel C., Pichavant M., Clocchiatti R.** (2006) *In situ* study of magmatic processes: a new experimental approach, High Press. Res. 26 (3), pp. 243-250

# In situ study of magmatic processes: a new experimental approach

C. GONDÉ<sup>1,2\*</sup>, D. MASSARE<sup>1</sup>, H. BUREAU<sup>1</sup>, C. MARTEL<sup>2</sup>, M. PICHAVANT<sup>2</sup>, R. CLOCCHIATTI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Pierre Süe – CEA/CNRS – CEA Saclay – 91191 Gif/Yvette

<sup>2</sup>Institut des Sciences de la Terre d'Orléans – CNRS – 45071 Orléans

## Abstract –

*We present an internally heated autoclave, modified in order to permit in situ studies at pressure up to 0.5 GPa and temperature up to 1000°C. It is equipped with transparent sapphire windows, allowing the observation of the whole experiment along the horizontal axis. In the experimental cell the sample is held between two thick transparent plates of sapphire or diamond, placed in the furnace cylinder. The experimental volume is about 0.01 cm<sup>3</sup>. Video records are made during the whole experiment.*

*This tool is developed mainly to study magmatic processes, as the working pressures and temperatures are appropriate for subvolcanic magma reservoirs. However other applications are possible such as the study of subsolidus phase equilibria as we have used well known phase transitions, such as the system of AgI, to calibrate the apparatus with respect to pressure and temperature.*

*The principle of the apparatus is detailed. Applications are presented such as studies of melt inclusions at pressure and temperature and an in situ study of magma degassing through the investigation of nucleation and growth processes of gas bubbles in a silicate melt during decompression.*

**Keywords** – *in situ* – transparent autoclave – high pressure, high temperature — phase transitions – melt inclusions studies – silicate melts – bubble growth – decompression

## 1. Introduction

Understanding the physical and geochemical processes occurring in the deep Earth is one of the fundamental tasks of research in the experimental petrology community. This requires experimental tools able to create confining pressure (P) and temperature (T) conditions relevant for such processes, such as cold-seal pressure vessels, internally heated pressure vessels or piston cylinders. Usually with such apparatuses, the experimental charge is quenched at room conditions after equilibrium has been reached in order to be characterized. However, it has been shown that some processes are not preserved at room conditions; the experimental quench induces fundamental changes in the structure and chemistry of the sample.

The *in situ* approach, the study of processes at pressure and temperature in real time, has been developed since decades by the community of diamond anvil cell (DAC) experimentalists, initially because the use of diamond anvils was the only issue to reach the high pressures of the deep Earth mantle and core, but also because diamonds are transparent and allow the *in situ* characterization of the studied processes either by observation or by *in situ* spectroscopy (Raman, X-Rays, Infrared...). During the 90's, DACs have been developed to be applied to low or moderate pressures (a few hundred of Pa to 2 GPa) and magmatic temperatures (up to 1000°C) by Bassett and co-workers [1], making accessible *in situ* studies involving magmas or silicate melts [*i.e.* 2-5]. However, the use of Bassett Hydrothermal Diamond anvil cells (HDAC) presents a few limitations making difficult the investigation of very shallow high-temperature magmatic processes.

The first limitation of HDAC experiments is due to the pressure medium which is water. Therefore, any study should involve aqueous and/or water saturated systems. Because experimental volcanology studies require very accurate measurements of pressure in the range room pressure – 0.5 GPa, to

investigate pre-eruptive phenomena (crystal growth, degassing processes, chemical partitioning etc...). The second limitation is the pressure determination. Actually, in HDAC pressure is calculated using equation of states of aqueous fluids after the experiments. Therefore it is not always accurately determined, more especially when complex systems such as hydrous silicate melts are studied [6].

Therefore, whereas the use of HDAC has definitely improved our knowledge of magmatic phase equilibrium occurring in the mantle and deep crust, the shallow crust will still be a forbidden domain for such *in situ* investigations, as long as the pressure measurement will still not be possible for pressures less than a hundreds of MPa.

Two options need to be explored: the accurate measurement of low pressures in HDAC (see [7]) or/and the development of new tools, able to perform studies at low pressures and magmatic temperatures.

Here we present an internally heated pressure vessel (LPS; Saclay, France), able to reach pressures up to 0.5 GPa and temperatures up to 1000°C and allowing an *in situ* approach offering the possibility to observe the samples and to record the experiments. A calibration of the vessel in pressure and temperature together with two applications are presented.

## 2. The apparatus

### 2.1. The vessel

The vessel, shown schematically in Figure 1, consists of a thick-walled cylinder made of high mechanical properties (steel 819 AW). It has an internal diameter of 50 mm and an external diameter of 150 mm. A cooling water system made by a rubber pipe winding wrapping the exterior of the vessel, maintains the body at low temperature when the furnace is functioning. This winding is protected by steel plates, fixed on the body. The vessel is sealed by Bridgman-type closure heads and joints and is working horizontally. Along the horizontal axis, transparent sapphire windows on the closure heads permit the observation of the sample under high pressure and temperature. The sample can be observed in a microscope coupled with an acquisition system.

The pressure medium is Argon. Pressure is obtained with a two stage diaphragm compressor (one head at 0.1 GPa and the other at 0.35 GPa) alimanted with compressed air. The pressure in the system is measured by a pressure gauge with a precision of  $\pm 2$  MPa. The maximal working pressure and temperature are about 0.5 GPa and 1000°C respectively.

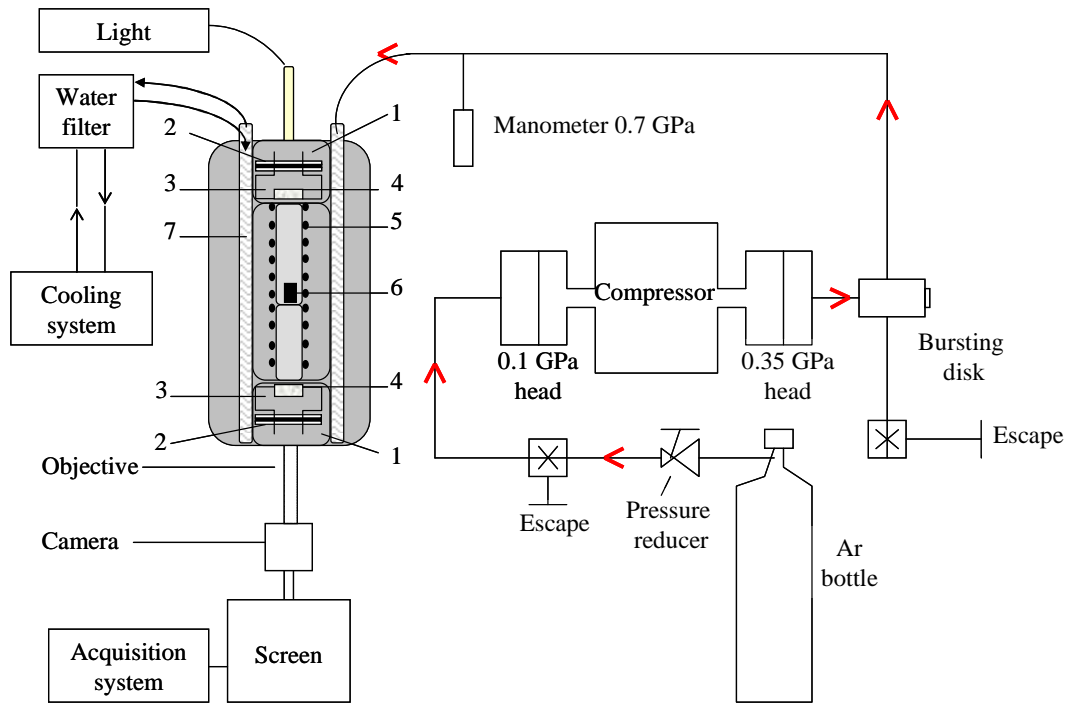


Figure 1. Schematic view of the internally heated pressure vessel system: (1) Closure nuts; (2) Bridgman-type joints; (3) Closure heads; (4) Transparent sapphire windows; (5) Furnace; (6) Sample; (7) Cooling water system.

## 2.2. The high-pressure cell

The present section describes the high pressure cell of the internally heated vessel (figure 2). This cell consists of closure heads, a furnace, and a sample holder. The modus operandi necessary to perform an experiment is described at the end of this section.

**2.2.1. The closure heads.** The closure heads are Bridgman-type [8], but they are pierced on the top to hold transparent circular sapphire windows (8-12 mm diameter and 8 mm thickness) for sample observation.

The lower closure head contains two ports for the thermocouple leads, four ports for the furnace supply and one hole for the gas. All leads are electrically isolated from the steel closure head. Bridgman-type joints for sealing the vessel are alternating Teflon, rubber and Teflon rings.

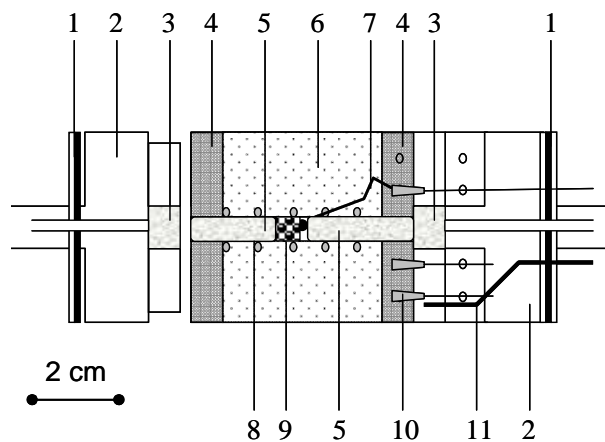


Figure 2. Schematic view of the pressure cell: (1) Seal (Bridgman-type joints); (2) Closure heads; (3) Sapphire windows; (4) Pyrophyllite; (5) Sapphire bars; (6) Inox foils; (7) Thermocouple; (8) W winding (furnace); (9) Sample; (10) Electrical contacts (furnace supply); (11) Gas supply.

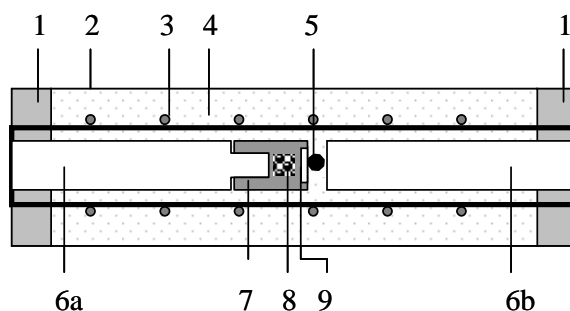


Figure 3. Schematic view of the furnace: (1) Pyrophyllite rings; (2) Furnace; (3) W winding; (4) Inco foils; (5) Thermocouple – and of the sample holder: (6) a. upper sapphire rod – b. lower sapphire rod; (7) Pt-PtRh head; (8) Sample; (9) Sapphire window.

**2.2.2. The furnace.** The furnace (figure 3) consists of a 5 mm diameter internal alumina tube wrapped in a tungsten winding, fixed on the tube with a ceramic resistant to high temperatures. Fine Inco foils are placed around the winding to minimize gas convection and thermal inertia. The W winding is connected to the electrical lead of the supply by Cu-Be cones (figure 2.10). The furnace is fixed on both sides of the closure heads with pyrophyllite rings, resistant to high temperatures and to compression.

Working temperatures of thousand degrees are commonly attained. They are measured using a S-type thermocouple with a precision of  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

**2.2.3. The sample holder.** The sample holder is made with two stabilized sapphire rods, 22 mm long and 4 mm diameter (see figure 3). At the top of the upper rod, a head in Pt-PtRh with a hole filled by a sapphire window forms the cavity in which we place the sample. The maximal experimental volume of the sample corresponds to a cylinder of 4 mm diameter and about 3-4 mm thick. The upper sapphire rod is inserted in the furnace, in contact with the thermocouple placed on the lower sapphire rod.

**2.2.4. Procedure.** Before an experiment, the sample is placed in the sample holder which is inserted in the furnace. The vessel is hermetically closed sealing the closure heads and closure nuts. Argon is introduced and compressed up to the desired value pressure before the furnace is started. The furnace heats the sample with a typical rate of  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ , depending on the pressure. During the experiments, an optical fibre lightens the sample through the different sapphire windows and the sample is observed through the objective. A digital camera, linked with an acquisition system, is placed in front of the objective and permits the observation of the sample and the video-record of the experiment. The three key parameters of each experiment (pressure, temperature, time) are recorded together with the movies of the experiments.

### 3. Calibrations

Measurements of phase transition compounds such as Silver Iodide (AgI) have been performed at pressure and temperature. Therefore pieces of AgI have been loaded in the sample chamber and the  $\beta$ - $\alpha$  or  $\alpha$ - $\beta$  phase transitions have been characterized. Results are presented in figure 4. The runs have been performed at a defined pressure while temperature was either increased (blue curve) or decreased (green curve) to observe the phase transitions. These transitions were instantaneous; the whole process lasted typically 1-2 seconds. The experiments were made at low temperature (up to  $150^\circ\text{C}$ ) and middle pressure (up to 0.3 GPa). We observe a perfect agreement between the theoretical values and our data (blue diamonds, figure 4b), confirming that the temperature gradient in the sample

chamber is negligible. An hysteresis phenomena is detected for the transitions occurring with decreasing T (triangle), which is current for these types of experiments (*e.g.* [9]).

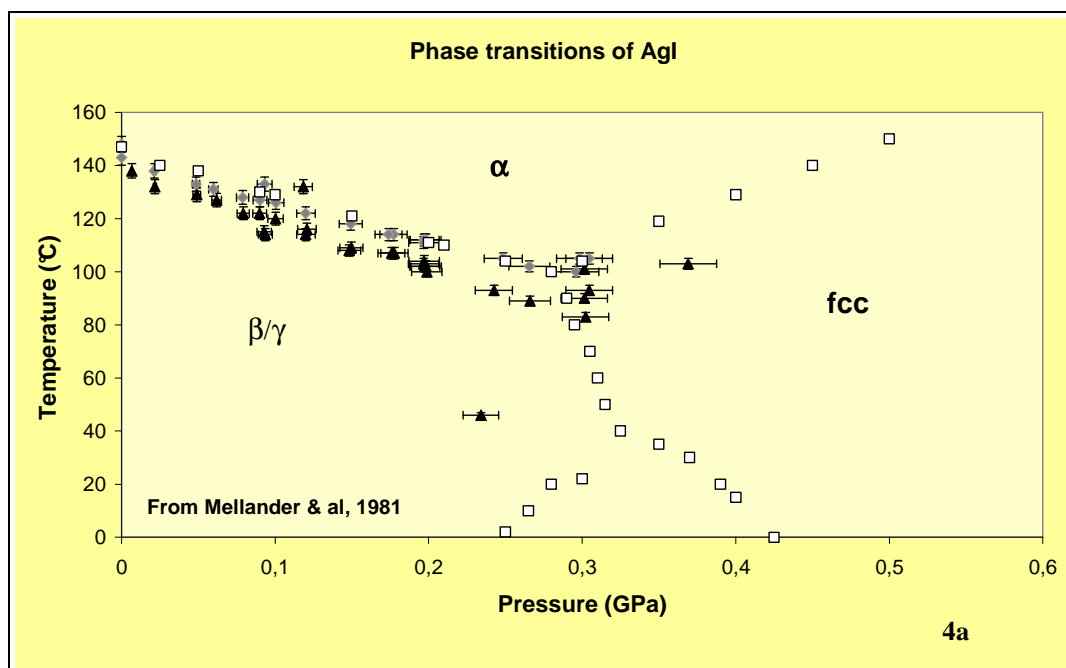


Figure 4. Pressure versus Temperature diagram of AgI stability phase after [9]. The red squares correspond to the theoretical points after obtained by two methods, electrical conductivity and differential scanning calorimetry measurements. Our experimental results are as follows: blue diamonds phase transition pressure in temperature during the increase of temperature; green triangles phase transition pressure in temperature during the decrease of temperature. The errors reported in the diagram are the sum of uncertainties due to the pressure and temperature measurements together with the uncertainties due to the lecture of pressure and temperature during the phase transition.

Measurements of the  $\alpha$ – $\beta$  transition of quartz at pressure and temperature through the *in situ* optical studies have been performed with this vessel in the range 20–470 MPa, 570–690°C [10]. The experimental results have shown that this transition can be used as an internal standard of temperature for the autoclave.

## 4. Applications

### 4.1 Melt inclusions studies

This vessel was first devoted to the study of fluid and magmatic inclusions trapped in minerals at pressure and temperature [11]. Melt and fluid inclusions are tiny droplets of magma (fluid and/or silicate melt and/or crystals) trapped in minerals (olivine, plagioclases, quartz...) during their growth either in magma chambers or conduits, or in hydrothermal systems. Therefore they represent precious records of the melt or fluid composition and history at the time of their trapping (providing no modification occurred in the inclusion after entrapment). Micro-thermometry investigations are performed to determine temperature of either phase transformation in the case of fluid inclusions or disappearance of the melt inclusion bubble. One major concern of the micro-thermometry experimental approach is the effect of confining pressure on the homogenization temperature of the inclusions. Therefore [11] performed homogenization experiments at pressure and temperature in the

range 0.1 – 400 MPa and 200 – 850°C on saline aqueous inclusions trapped in hydrothermal quartz and in magmatic inclusions of rhyolitic composition trapped in volcanic sanidines (figure 5). The effect of pressure on the temperature of homogenization of fluid and melt inclusions was found to be significant (ex. 70°C/100 MPa in the temperature range of 560-850°C for rhyolitic melt inclusions). These results show that the pressure effect should not be neglected during micro-thermometry investigations.

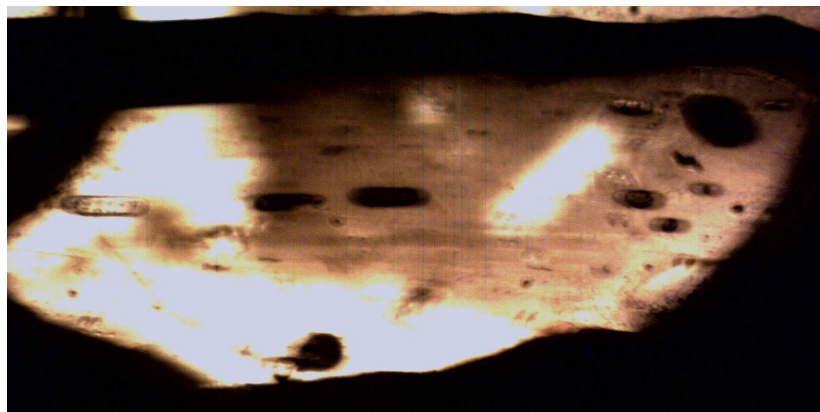


Figure 5 *In situ* picture of a sanidine crystal containing rhyolitic melt inclusions at 0.14 GPa and room temperature (low magnification, size of the crystal is 4 mm)

#### 4.2. Magma degassing studies

In volcanology, the exsolution of gas during the ascent of magma to the surface is one of the key parameters influencing the dynamics of volcanic eruptions. Therefore, in order to test the numerical models established to understand magma vesiculation (*e.g.* [12, 13]), several experimental studies have been performed (*e.g.* [14-17]). Usually the ascent of magma is experimentally simulated in autoclaves by decompression experiments at a constant temperature, the samples studied after quench. However this post-mortem characterization is limited because nucleation, growth and coalescence of the gas bubbles are not directly observed, but only the resulting vesiculated glasses.

A few *in situ* studies have been made at temperature but at room pressure [18-20], but they are not applicable directly to natural systems. Recently, a direct observation of the vesiculation process at temperature and pressure conditions was made by [21] in a Bassett HDAC. Bubble growth was studied with respect to pressure, temperature and time, during decompression. Although this study promotes the advantages of the *in situ* observation (*i.e.* real-time bubble growth, nucleation and coalescence), the experimental conditions were not relevant to conduit-flow processes (drastic drop of temperature, too high pressures). Therefore, our efforts have been devoted to improve the *in situ* characterization of bubble nucleation and growth, by modifying the vessel in order to perform experimental decompression at constant temperature with a direct observation of the whole process.

Vesiculation experiments have been made with an hydrous synthetic glass of haplogranitic composition [ $\text{SiO}_2 = 78.6 \text{ wt\%}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 12.5 \text{ wt\%}$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 4.6 \text{ wt\%}$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 4.2 \text{ wt\%}$ , hydrated to 6.3 wt%] in an internally heated pressure vessel (ISTO, Orléans, France) at 1200°C and 0.2 GPa. Doubly polished pieces of glass of about 500  $\mu\text{m}$  thick are placed in the sample holder. The glass is placed between two diamond transparent windows, in order to avoid chemical interaction between the melt and the sapphire windows at high temperature. When the desired temperature and pressure are reached, the silicate melt is manually decompressed (open system degassing). The nucleation and growth of water bubbles in the melt are video-recorded. Figure 6 is a picture of a sample after experiment. Movies and images are then analyzed to describe the processes. Comparison will be made with other experimental results and numerical models.



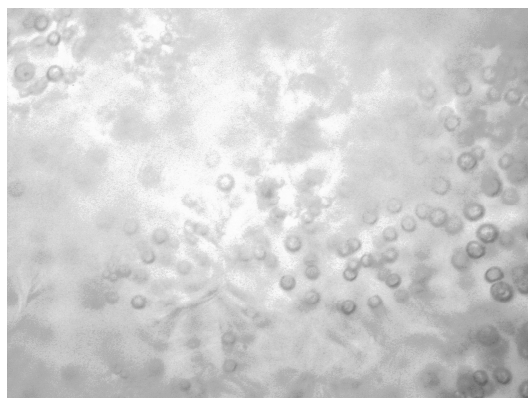


Figure 6. Picture of the glassy sample observed at ambient conditions *ex situ* after decompression from 850°C-0.3 GPa in the autoclave. Evidencing of the vesiculation process (diameter of bubbles about 50  $\mu\text{m}$ )

## 5. Conclusion

Internally heated pressure vessels applied to *in situ* investigation at pressure and temperature represent valuable tools to investigate chemical and physical processes in real time. They can be applied, either in the field of experimental petrology and volcanology (magma degassing, magma crystallization, study of melt and fluid inclusions) or in the field of experimental mineralogy (optical determination of the pressures and temperatures of phase transitions). They offer a complementary approach with the Hydrothermal Diamond Anvil Cells as they permit the *in situ* investigation of processes that occur at very shallow depths with accurate pressure measurements. Compared to HDAC, such vessels allow the use of large volume experimental charge and permit decompressions at constant temperatures.

## Acknowledgments

We would like to thank Gérard Hamel, Stéphane Lequien, Christian Bettoni, Pascal Lhénoret, Marc Billon, François Saillant and Eddy Foy for their kind assistance. We acknowledge Rémi Champallier for his support during sample preparation. This work has been partly funded by the French Agency for Research (grant ANR-05-CATT-003, C. Martel)

## References

- [1] W.A. Bassett, A.H. Shen, M. Bucknum *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **64** 2340 (1993).
- [2] A.H. Shen, H. Keppler, Am. Min. **80** (1989).
- [3] H. Bureau, H. Keppler, Earth Planet. Sci. Lett. **165** 187 (1999).
- [4] J.R. Sowerby, H. Keppler, Contrib. Mineral. Petrol. **143** 32 (2002).
- [5] A. Audétat, H. Keppler, Earth Planet. Sci. Lett. **232** 393 (2005).
- [6] A. Saul and W. Wagner, J. Phys. Chem. Ref. Data **18** 1537 (1989).
- [7] H. Bureau, M. Burchard, S. Kubsy *et al.*, High Press. Res. **26** 251 (2006).
- [8] P.W. Bridgman, The physics of high pressure, (Dover, New York, 1958).
- [9] B.E. Mellanger, A. Lunden, M. Friesel, Solid State Ionics **5** 477 (1981).
- [10] D. Massare, G. Syfosse, R. Clocchiatti, C.R. Acad. Sci. Paris **307** 375 (1988).

- [11] D. Massare, R. Clocchiatti, C.R. Acad. Sci. Paris **307** 1207 (1987).
- [12] A.A. Proussevitch, D.L. Sahagian, A.T. Anderson, J. Geophys. Res. **78** 22283 (1993).
- [13] A. Toramaru, J. Geophys. Res. **100** 1913 (1995).
- [14] S. Hurwitz, D. Navon, Earth Planet. Sci. Lett. **122** 267 (1994).
- [15] V. Lyakhovsky, S. Hurwitz, O. Navon, Bull. Volcanol. **58** 19 (1996).
- [16] J.F. Gardner, M. Hilton, M.R. Carroll, Earth Planet. Sci. Lett **168** 201 (1999).
- [17] C.C. Mourtada-Bonnefoi, D. Laporte, Geophys. Res. Lett. **26** 3505 (1999).
- [18] N.S. Bagdassarov, D.B. Dingwell, M.C. Wilding, Bull. Volcanol. **57** 587 (1986).
- [19] O. Navon, A. Chekhmir, V. Lyakhovsky, Earth Planet. Sci. Lett. **160** 763 (1998).
- [20] Y. Liu, Y. Zhang, Earth Planet. Sci. Lett. **181** 251 (2000).
- [21] C. Martel, H. Bureau, Earth Planet. Sci. Lett. **191** 115 (2001).



# Références

**Andrault D., Fiquet G., Charpin T., Le Bihan T.** (2000) Structure analysis and stability field of  $\beta$ -iron at high P and T, *Am. Mineral.* 85, pp. 364-371

**Angel R.J., Zhao J., Ross N.L.** (2005) General rules for predicting phase transitions in perovskites due to octahedral tilting, *Phys. Rev. Lett.* 95, 025503

**Arashi H., Suzuki T., Akimoto S.** (1987) Non destructive phase transformation of  $\text{ZrO}_2$  single crystal at high pressure, *J. Mat. Sci. Lett.* 6 (1), pp. 106-108

**Audétat A., Keppler H.** (2005) Solubility of rutil in subduction zone fluids, as determined by experiments in the hydrothermal diamond anvil cell, *Earth Planet. Sci. Lett.* 232, pp. 393-402

**Bagdassarov N.S., Dingwell D. B.** (1993) Deformation of foamed rhyolites under internal and external stresses: an experimental investigation, *Bull. Volcanol.* 55, pp. 147-154

**Bagdassarov N.S., Dingwell D. B., Wilding M. C.** (1996) Rhyolite magma degassing: an experimental study of melt vesiculation, *Bull. Volcanol.* 57, pp. 587-601

**Bagdassarov N.S., Dorfman A., Dingwell D.B.** (2000) Effect of alkalis, phosphorus, and water on the surface tension of haplogranite melt, *Am. Mineral.* 85, pp. 33-40

**Baker D.R., Lang P., Robert G., Bergevin J.F., Allard E., Bai L.** (2006) Bubble growth in slightly supersaturated albite melt at constant pressure, *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, pp. 1821-1838

**Barbour J.C., Doyle B.L.** (1995) Elastic Recoil Detection: ERDA (or Forward Recoil Spectrometry FRES), in *Handbook of Modern Ion Beam Analysis*, ed. J.R. Tesmer, Materials Research Society, pp. 83-138

- Bassett W.A.** (2003) High pressure-temperature aqueous systems in the hydrothermal diamond anvil cell (HDAC), *Eur. J. Mineral.* 15, pp. 773-780
- Bassett W.A., Shen A. H., Bucknum M., Chou I. M.** (1993) A new diamond anvil cell for hydrothermal studies to 2,5 GPa and from -190 to 1200°C, *Rev. Sci. Instrum.* 64 (8), pp. 2340-2345
- Barclay J., Riley D.S., Sparks R.S.J.** (1995) Analytical models for bubble growth during decompression of high viscosity magmas, *Bull. Volcanol.* 57, pp. 422-431
- Behrens H.** (1995) Determination of water solubilities in high-viscosity melts: an experimental study on NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> and KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> melts, *Eur. J. Mineral.* 7, pp. 905-920
- Behrens H., Ohlhorst S., Holtz F., Champenois M.** (2004) CO<sub>2</sub> solubility in dacitic melts equilibrated with H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> fluids: implications for modelling the solubility of CO<sub>2</sub> in silicic melts, *Geochim. Cosmochim. Acta* 68 (22), pp. 4689-4703
- Berger P., Revel G.** (2005) Microsonde nucléaire. Principe et appareillage, in “Techniques de l’ingénieur” Eds, Sciences et Techniques
- Blower J.D., Keating J.P., Mader H.M., Phillips J.C.** (2002) The evolution of bubble size distributions in volcanic eruptions, *J. Volcanol. Geoth. Res.* 120, pp. 1-23
- Bottinga Y., Javoy M.** (1990) Mid-Ocean Ridge Basalt degassing: bubble nucleation, *J. Geophys. Res.* 95 (B4), pp. 5125-5131
- Bouvier P., Kreisel J.** (2002) Pressure-induced phase transition in LaAlO<sub>3</sub>, *J. Phys. Condens. Matter* 14, pp. 3981-3991
- Braunstein G., Kalish R.** (1982) Effective p-type doping of diamond by boron implantation, *J. Appl. Phys.* 54 (4), pp. 2106-2108
- Bridgman P.W.** (1971) The physics of high pressure, in Dover Publications, New York

**Burchard M., Kubsky S., Bureau H., Somogyi A., Malavergne V., Menez B., Munoz M.** (2006) X-ray transmission properties of intelligent anvils in diamond anvil cells, *High Press. Res.* 26 (3), pp. 235-241

**Burchard M., Zaitsev A.M., Maresch W.V.** (2003) Extending the pressure and temperature limits of hydrothermal diamond anvil cells, *Rev. Sci. Instrum.* 74 (3), pp. 1263-1266

**Bureau H., Burchard M., Kubsky S., Henry S., Gondé C., Zaitsev A., Meijer J.** (2006) Intelligent anvils applied to experimental investigations: state-of-the-art, *High Pressure Res.* 26 (3), pp. 251-265

**Bureau H., Keppler H.** (1999) Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids in the upper mantle: experimental evidence and geochemical implications, *Earth Planet. Sci. Lett.* 165, pp. 187-196

**Bureau H., Trocellier P., Shaw C., Khodja H., Bolfan-Casanova N., Demouchy S.** (2003) Determination of the concentration of water dissolved in glasses and minerals using nuclear microprobe, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*210, pp. 449-454

**Burnham C.W.** (1994) Development of the Burnham model for prediction of H<sub>2</sub>O solubility in magmas, *Rev. Mineral.* 30, pp. 123-129

**Cashman K.V., Mangan M.T.** (1994) Physical aspects of magmatic degassing II. Constraints on vesiculation processes from textural studies of eruptive products, *Rev. Mineral.* 30, pp. 423-431

**Champallier R.** (2005) Déformation expérimentale à haute température et haute pression de magmas partiellement cristallisés, Thèse de doctorat, Université d'Orléans

**Chauvin N., Henry S., Flocard H., Fortuna F., Kaitasov O., Pariset P., Pellegrino S., Ruault M.O., Serruys Y., Trocellier P.** (2007) Optics calculations and beam line design for the JANNuS facility in Orsay, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*261, pp. 34-39

**Chervin J.C., Canny B., Mancinelli M.** (2001) Ruby-spheres as pressure gauge for optically transparent high pressure cells, *High Press. Res.* 21, pp. 305-314

**Chervin J.C., Canny B., Besson J.M., Pruzan P.** (1995) A diamond anvil cell for IR microspectroscopy, *Rev. Sci. Instr.* 66 (3), pp. 2595-2598

**Chou I.M., Shen A.H., Bassett W.A.** (1992) Hydrothermal studies in a diamond anvil cell: evaluation of various versions of equation of state of H<sub>2</sub>O based on the measurements of  $\alpha$ - $\beta$  quartz transition temperatures, *Pan-American Conference on Research on Fluid Inclusions*, Lake Arrowhead, California, May 21-25, 1992, Program and Abstracts, pp. 24-25

**Cluzel N.** (2007) Simulation expérimentale de l'ascension et de la vésiculation des magmas rhyolitiques : application à la cinétique de la nucléation des bulles et implications volcanologiques, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand

**Coe R.S., Patterson M.S.** (1969) The  $\alpha$ - $\beta$  inversion in quartz: a coherent phase transition under nonhydrostatic stress, *J. Geophys. Res.* 74, pp. 4921-4948

**Cohen L.H., Klement W.** (1967) High low quartz inversion, *J. Geophys. Res.* 72 (16), pp. 4245-4251

**Cohen L.H., Klement W., Kennedy G.C.** (1966) Melting of Copper, Silver and Gold at high pressures, *Phys. Rev.* 145 (2), pp. 519-525

**Cottureau E., Camplan J., Chaumont J., Meunier R.** (1989) ARAMIS: an accelerator for research in astrophysics, microanalysis and implantation in solids, *Mat. Sci. Eng. B2*, pp. 217-221

**Cottureau E., Camplan J., Chaumont J., Meunier R., Bernas H.** (1990) ARAMIS: an ambidextrous 2 MV accelerator for IBA and MeV implantation, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B45*, pp. 293-295

**Datchi F., Canny B.** (2004) Raman spectrum of cubic boron nitride at high pressure and temperature, *Phys. Rev. B69*, 144106

- Datchi F., LeToullec R., Loubeyre P.** (1997) Improved calibration of the  $\text{SrB}_4\text{O}_7\text{:Sm}^{2+}$  optical pressure gauge: advantages at very high pressures and high temperatures, *J. Appl. Phys.* 81, pp. 3333-3339
- Daudin L., Khodja H., Gallien J.P.** (2003) Development of “position-charge-time” tagged spectrometry for ion beam microanalysis, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 210, pp. 153-158
- Di Matteo V., Carroll M.R., Behrens H., Vetere F., Brooker R.A.** (2004) Water solubility in trachytic melts, *Chem. Geol.* 213, pp. 187-196
- Dingwell D.B.** (1998) The glass transition in hydrous granitic melts, *Phys. Earth Planet. Int.* 107, pp. 1-8
- Dixon J., Stolper E.M.** (1995) An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid-ocean ridge basaltic liquids, Part II: applications to degassing, *J. Petrol.* 36 (6), pp. 1633-1646
- Dixon J., Stolper E.M., Holloway J.R.** (1995) An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid-ocean ridge basaltic liquids, Part I: calibration and solubility models, *J. Petrol.* 36 (6), pp. 1607-1631
- Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L.** (2003) Whole cell heater for the diamond anvil cell, *Rev. Sci. Instr.* 74 (7), pp. 3433-3437
- Eichelberger J.C., Carrigan C.R., Westrich H.R., Price R.H.** (1986) Non-explosive silicic volcanism, *Nature* 323, pp. 598-602
- Fisher J.C.** (1948) The fracture of liquids, *J. Appl. Phys.* 19, pp. 1062-1067
- Gaonac’h H., Lovejoy S., Stix J., Scherzter D.** (1996a) A scaling growth model for bubbles in basaltic lava flows, *Earth Planet. Sci. Lett.* 139, pp. 395-409
- Gaonac’h H., Stix J., Lovejoy S.** (1996b) Scaling effects on vesicle shape, size and heterogeneity of lavas from Mount Etna, *J. Volcanol. Geoth. Res.* 74, pp. 131-153



**Gardner J.E.** (2007a) Heterogeneous bubble nucleation in highly viscous silicate melts during instantaneous decompression from high pressure, *Chem. Geol.* 236, pp. 1-12

**Gardner J.E.** (2007b) Bubble coalescence in rhyolitic melts during decompression from high pressure, *J. Volcanol. Geoth. Res.* 166, pp. 161-176

**Gardner J.E., Denis M.H.** (2004) Heterogeneous bubble nucleation on Fe-Ti oxide crystals in high-silica rhyolitic melts, *Geochim. Cosmochim. Acta* 68 (7), pp. 3589-3597

**Gardner J.E., Hilton M., Carroll M.R.** (1999) Experimental constraints on degassing of magma: isothermal bubble growth during continuous decompression from high pressure, *Earth Planet. Sci. Lett.* 168, pp. 201-218

**Gardner J.E., Hilton M., Carroll M.R.** (2000) Bubble growth in highly viscous silicate melts during continuous decompression from high pressure, *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (8), pp. 1473-1483

**Gardner J.E., Thomas R.M.E., Jaupart C., Tait S.** (1996) Fragmentation of magma during Plinian volcanic eruptions, *Bull. Volcanol.* 58, pp. 144-162

**Gondé C., Massare D., Bureau H., Martel C., Pichavant M., Clocchiatti R.** (2006) *In situ* study of magmatic processes: a new experimental approach, *High Pressure Res.* 26 (3), pp. 243-250

**Haar L., Gallagher J.S., Kell G.S.** (1984) in "Water and steam", J. Straubet and K. Sheffer Eds., Pergamon Oxford 1980, p. 69

**Hayward S.A., Morrison F.D., Redfern S.A.T., Salje E.K.H., Scott J.F., Knight K.S., Tarantino S., Glazer A.M., Shuvaeva V., Daniel P., Zhang M., Carpenter M.A.** (2005) Transformation processes in  $\text{LaAlO}_3$ : neutron diffraction, dielectric, thermal, optical and Raman studies, *Phys. Rev. B* 72, 054110

- Heiken G.** (1987) Textural analysis of tephra from a rhyodacitic eruption sequence, Thira (Santorini), Greece, in "Clastic Particles", J.R. Marshall Ed., Van Nostrand Reinhold Co, New York, pp. 67-78
- Heinz D.L., Jeanloz R.** (1984) The equation of state of the gold calibration standard, J. Appl. Phys. 55 (4), pp. 885-893
- Herd R.A., Pinkerton H.** (1997) Bubble coalescence in basaltic lava: its impact on the evolution of bubble populations, J. Volcanol. Geoth. Res. 75, pp. 137-157
- Hess K.U., Dingwell D.B.** (1996) Viscosities of hydrous leucogranitic melts: a non-Arrhenian model, Am. Mineral. 81, pp. 1297-1300
- Hirth J.P., Pound G.M., St Pierre G.R.** (1970) Bubble nucleation, Metall. Trans. 1, pp. 939-945
- Holloway J.R.** (1971) Internally heated pressure vessels, in G.C. Ulmer Ed., Springer Verlag, New York, pp. 217-258
- Holloway J.R., Dixon J., Pawley A.R.** (1992) An internally heated, rapid-quench, high pressure vessel, Am. Mineral. 77, pp. 643-646
- Holloway J.R., Wood B.J.** (1988) Simulating the earth: experimental geochemistry, Unwin-Hyman Eds., New York
- Holtz F., Behrens H., Dingwell D.B., Johannes W.** (1995) H<sub>2</sub>O solubility in haplogranitic melts: compositional, pressure, and temperature dependence, Am. Mineral. 80, pp. 94-108
- Holtz F., Behrens H., Dingwell D.B., Taylor R.P.** (1992) Water solubility in aluminosilicate melts of haplogranite composition at 2 kbars, Chem. Geol. 96 (3-4), pp. 289-302
- Hurwitz S., Navon O.** (1994) Bubble nucleation in rhyolitic melts: experiments at high pressure, temperature, and water content, Earth Planet. Sci. Lett. 122, pp. 267-280

**Jaupart C., Allègre C.J.** (1991) Gas content, eruption rate and instabilities of eruption regime in silicic volcanoes, *Earth Planet. Sci. Lett.* 102, pp. 413-429

**Khodja H., Berthoumieux E., Daudin L., Gallien J.P.** (2001) The Pierre Süe Laboratory nuclear microprobe as a multi-disciplinary analysis tool, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B181*, pp. 83-86

**Klug C., Cashman K.V.** (1994) Vesiculation of May 18, 1980 Mount St. Helens magma, *Geology* 22, pp. 468-472

**Klug C., Cashman K.V., Bacon C.R.** (2002) Structure and physical characteristics of pumice from the climatic eruption of Mount Mazama (Crater Lake), Oregon, *Bull. Volcanol.* 64, pp. 486-501

**Lacam A., Chateau C.** (1989) High-pressure measurements at moderate temperatures in a diamond anvil cell with a new optical sensor:  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ , *J. Appl. Phys.* 66, pp. 366-372

**Larsen J.F., Denis M.H., Gardner J.E.** (2004) Experimental study of bubble coalescence in rhyolitic and phonolitic melts, *Geochim. Cosmochim. Acta* 68 (2), pp. 333-344

**Le Godec Y., Martinez-Garcia D., Mezouar M., Syfosse G., Itié J.P., Besson J.M.** (2000) Thermoelastic behaviour of hexagonal graphite-like boron nitride, *High Pressure Res.* 17, pp. 35-46

**Lensky N.G., Navon O., Lyakhovsky V.** (2004) Bubble growth during decompression of magma: experimental and theoretical investigation, *J. Volcanol. Geoth. Res.* 129, pp. 7-22

**Liu Y., Zhang Y.** (2000) Bubble growth in rhyolitic melt, *Earth Planet. Sci. Lett.* 181, pp. 251-264

**Lovejoy S., Gaonac'h H., Schertzer D.** (2004) Bubble distributions and dynamics: the expansion-coalescence equation, *J. Geophys. Res.* 109 (B11203)

- Lyakhovsky V., Hurwitz S., Navon O.** (1996) Bubble growth in rhyolitic melts: experimental and numerical investigation, *Bull. Volcanol.* 58, pp. 19-32
- Lynch R.W., Drickamer H.G.** (1966) Effect of high pressure on the lattice parameters of diamond, graphite, and hexagonal boron nitride, *J. Chem. Phys.* 44 (1), pp. 181-184
- Mangan M., Mastin L., Sisson T.** (2004) Gas evolution in eruptive conduits: combining insights from high temperature and pressure decompression experiments with steady-state flow modelling, *J. Volcanol. Geoth. Res.* 129, pp. 23-36
- Mangan M., Sisson T.** (2000) Delayed, disequilibrium degassing in rhyolite magma: decompression experiments and implications for explosive volcanism, *Earth Planet. Sci. Lett.* 183, pp. 441-455
- Mangan M., Sisson T.** (2005) Evolution of melt-vapor surface tension in silicic volcanic systems: experiments with hydrous melts, *J. Geophys. Res.* 110, B01202, doi:10.1029/2004JB003215
- Mao H.K., Xu J., Bell P.M.** (1986) Calibration of the ruby gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions, *Geophys. Res.* B91, pp. 4673
- Martel C., Bureau H.** (2001) In situ high-pressure and high-temperature bubble growth in silicic melts, *Earth Planet. Sci. Lett.* 191, pp. 115-127
- Martel C., Pichavant M., Bourdier J.L., Traineau H., Holtz F., Scaillet B.** (1998) Magma storage conditions and control of eruption regime in silicic volcanoes: experimental evidence from Mt Pelée, *Earth Planet. Sci. Lett.* 156, pp. 89-99
- Massare D., Clocchiatti R.** (1987) Influence de la pression de confinement sur les températures d'homogénéisation des inclusions fluides et vitreuses : premières données obtenues à l'aide d'une platine chauffante dans le domaine 0.1-400 MPa ; 200-800°C, *C.R. Acad. Sci. Paris* 305 (II), pp. 1207-1210

**Massare D., Syfosse G., Clocchiatti R.** (1988) Suivi optique et mesure de la température de transition alpha-beta de quartz volcaniques sous pression de confinement entre 20 et 470 MPa (0.2 à 4.7 kb), C.R. Acad. Sci. Paris 307 (II), pp. 375-378

**Mayer M.** (1999) SIMNRA a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA, Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry, J.L. Duggan and I.L. Morgan Eds, American Institute of Physics Conference Proceedings 475, p. 541

**Meijer J., Stephan A.** (1998) High energy implantation by ion projection, Microelec. Ing. 41-42, pp. 257-260

**Mellander B.E., Lunden A., Friesel M.** (1981) High pressure studies of silver iodide and copper iodide, Solid State Ionics 5, pp. 477-480

**Mosbah M., Tirira J., Clocchiatti R., Gosset J., Massiot P.** (1990) Hydrogen microdetermination in geological materials using elastic recoil detection analysis (ERDA), Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B49, pp. 340-344

**Mourtada-Bonnefoi C.C., Laporte D.** (1999) Experimental study of homogeneous bubble nucleation in rhyolitic magmas, Geophys. Res. Lett. 26 (23), pp. 3505-3508

**Mourtada-Bonnefoi C.C., Laporte D.** (2002) Homogeneous bubble nucleation in rhyolitic magmas: an experimental study of the effect of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>, J. Geophys. Res. 107 (B4), 101029

**Mourtada-Bonnefoi C.C., Laporte D.** (2004) Kinetics of bubble nucleation in a rhyolitic melt: an experimental study of the effect of ascent rate, Earth Planet. Sci. Lett. 218, pp. 521-237

**Murase T., McBirney A.R.** (1973) Properties of some common igneous rocks and their melt at high temperatures, Geol. Soc. Am. Bull. 84, pp. 3563-3592

- Mysen B.O., Cody G.D.** (2004) Solubility and solution mechanism of H<sub>2</sub>O in alkali silicate melts and glasses at high pressure and temperature, *Geochim. Cosmochim. Acta* 68 (24), pp. 5113-5126
- Mysen B.O., Wheeler K.** (2000) Alkali aluminosilicate-saturated aqueous fluids in the Earth's upper mantle, *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (24), pp. 4243-4256
- Navon O., Chekhmir A., Lyakhovsky V.** (1998) Bubble growth in highly viscous melts: theory, experiments and autoexplosivity of dome lavas, *Earth Planet. Sci. Lett.* 160, pp. 763-776
- Navon O., Lyakhovsky V.** (1998) Vesiculation processes in silicic magmas, *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* 145, pp. 27-50
- Newman S., Stolper E.M., Epstein S.** (1986) Measurement of water in rhyolitic glasses: calibration of an infrared spectroscopic technique, *Am. Mineral.* 71, pp. 1527-1541
- Nowak M., Behrens H.** (1997) An experimental investigation of diffusion of water in haplogranitic melts, *Contrib. Min. Petrol.* 126, pp. 365-376
- Orsi G., Gallo G., Heiken G., Wohletz K., Yu E., Bonani G.** (1992) A comprehensive study of pumice formation and dispersal: the Cretaio Tephra of Ischia (Italy), *J. Volcanol. Geoth. Res.* 53, pp. 329-354
- Papale P., Moretti R., Barbato D.** (2006) The compositional dependance of the saturation surface of H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> fluids in silicate melts, *Chem. Geol.* 229, pp. 78-95
- Piermarini G.J., Block S.** (1975) Ultrahigh pressure diamond anvil cell and several semiconductor phase transitions pressures in relation to the fixed point pressure scale, *Rev. Sci. Instr.* 46 (8), pp. 973-979
- Polacci M., Papale P., Rosi M.** (2001) Textural heterogeneities in pumices from the climatic eruption of Mount Pinatubo, 15 June 1991, and implications for magma ascent dynamics, *Bull. Volcanol.* 63, pp. 83-97

**Poussineau S.** (2005) Dynamique des magmas andésitiques : approche expérimentale et pétrostructurale ; application à la Soufrière de Guadeloupe et à la Montagne Pelée, Thèse de doctorat, Université d'Orléans

**Prins J.F.** (1982) Bipolar transistor action of ion implanted diamond, *Appl. Phys. Lett.* 41 (10), pp. 950-952

**Prins J.F.** (1986) Volume expansion of diamond during implantation, *Phys. Rev.* B34 (12), pp. 8870-8874

**Prins J.F.** (1988) Improved activation of boron-dopant atoms implanted into diamond, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* B35 (3-4), pp. 484-487

**Prins J.F.** (1989) Fermi-Dirac statistics and the nature of the compensating donors in boron-doped diamond layers, *Phys. Rev.* B39 (6), pp. 3764-3770

**Prins J.F.** (1993) Residual defect control when doping thin layers in diamond, *Physica* B185, pp. 132-143

**Prins J.F., Derry T.E.** (2000) Radiation effects and their annealing behavior in ion implanted diamonds, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* B166-167, pp. 1364-1373

**Prins J.F.** (2002) Implantation-doping of diamond with B<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>, N<sup>+</sup> and O<sup>+</sup> ions using low temperature annealing, *Diam. Rel. Mat.* 11, pp. 612-617

**Proussevitch A.A., Sahagian D.L., Anderson A.T.** (1993) Dynamics of diffusive bubble growth in magmas: isothermal case, *J. Geophys. Res.* 98 (B12), pp. 22283-22307

**Proussevitch A.A., Sahagian D.L.** (1996) Dynamics of coupled diffusive and decompressive bubble growth in magmatic systems, *J. Geophys. Res.* 101 (B8), pp. 17447-17455

**Proussevitch A.A., Sahagian D.L.** (1998) Dynamics and energetics of bubble growth in magmas: analytical formulation and numerical modelling, *J. Geophys. Res.* 103 (B8), pp. 18223-18251

- Raepsaet C., Bureau H., Khodja H., Aubaud C., Camaro A.** (2008)  $\mu$ -ERDA developments in order to improve the water content determination in hydrous and nominally anhydrous mantle phases, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B266, pp. 1333-1337
- Rayleigh L.** (1917) On the pressure development in a liquid during a collapse of spherical cavity, Philos. Mag. 34, pp. 94-98
- Richet P., Whittington A., Holtz F., Behrens H., Ohlhorst S., Wilke M.** (2000) Water and density of silicate glasses, Contrib. Mineral. Petrol. 138, pp. 337-347
- Roux J., Holtz F., Lefèvre A., Schulze F.** (1994) A reliable high temperature setup for internally heated pressure vessels: Applications to silicate melts studies, Am. Mineral. 79 (11-12), pp. 1145-1149
- Roux J., Lefèvre A.** (1992) A fast-quench device for internally heated pressure vessels, Eur. J. Mineral. 4, pp. 279-281
- Sahagian D.L.** (1985) Bubble migration and coalescence during the solidification of basaltic lava flows, J. Geol. 93, pp. 205-211
- Sahagian D.L., Anderson A.T., Ward B.** (1989) Bubble coalescence in basalt flows: comparison of a numerical model with natural examples, Bull. Volcanol. 52, pp. 49-56
- Saul A., Wagner W.** (1989) A fundamental equation for water covering the range from the melting line to 1273 K at pressures up to 25 000 MPa, J. Phys. Chem. Ref. Data 18 (4), pp. 1537-1564
- Schulze F., Behrens H., Holtz F., Roux J., Johannes W.** (1996) The influence of H<sub>2</sub>O on the viscosity of a haplogranitic melt, Am. Mineral. 81, pp. 1155-1165
- Scriven L.E.** (1959) On the dynamics of phase growth, Chem. Eng. Sci. 10 (1-2), pp. 1-13



**Shen A.H., Bassett W.A., Chou I.M.** (1992) Hydrothermal studies in a diamond anvil cell: pressure determination using the equation of state of H<sub>2</sub>O, High Press. Res., in “Application to Earth and Planetary Sciences”, Y. Syono & M.H. Manghani Eds, pp. 61-68

**Shen A.H., Bassett W.A., Chou I.M.** (1993a) The  $\alpha$ - $\beta$  quartz transition at high temperatures and pressures in a diamond-anvil cell by laser interferometry, Am. Mineral. 78, pp. 694-698

**Shen A.H., Chou I.M., Bassett W.A.** (1993b) Experimental determination of isochors of H<sub>2</sub>O in a diamond-anvil cell up to 1200 MPa and 860°C with preliminary results in the NaCl-H<sub>2</sub>O system, in Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Symposium on Hydrothermal Reactions, Nancy, France, pp. 235-239

**Shen A.H., Keppler H.** (1997) Direct observation of complete miscibility in the albite-H<sub>2</sub>O system, Nature 285, pp. 710-712

**Silver L.A., Ihinger P.D., Stolper E.** (1990) The influence of bulk composition on the speciation of water in silicate glasses, Contrib. Mineral. Petrol. 104, pp. 142-162

**Solozhenko V.L., Peun T.** (1997) Compression and thermal expansion of hexagonal graphite-like boron nitride up to 7 GPa and 1800K, J. Phys. Chem. Solids 58 (9), pp. 1321-1323

**Sparks R.S.J.** (1978) The dynamics of bubble formation and growth in magmas: a review and analysis, J. Volc. Geoth. Res. 3, pp. 1-37

**Sparks R.S.J., Barclay J., Jaupart C., Mader H.M., Phillips J.C.** (1994) Physical aspects of magma degassing - I. Experimental and theoretical constraints on vesiculation, Rev. Mineral. 30, pp. 413-445

**Sparks R.S.J., Brazier S.** (1982) New evidence for degassing processes during explosive eruptions, Nature 295, pp. 218-220

**Stephan A., Meijer J., Weidenmüller U., Röcken H., Bukow H.H., Burchard M., Zaitsev A., Volland B., Rangelow I.W.** (2001) The heavy ion micro-projection setup at Bochum, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 181, pp. 39-43

**Stolper E.M.** (1982) Water in silicate glasses: an infrared spectroscopic study, Contrib. Mineral. Petrol. 81, pp. 1-17

**Sweeney R.J., Prozesky V.M., Springhorn K.A.** (1997a) The quantitative determination of H in geological materials (silicates) by elastic recoil detection analysis (ERDA), Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 130, pp. 623-627

**Sweeney R.J., Prozesky V.M., Springhorn K.A.** (1997b) Use of the elastic recoil detection analysis (ERDA) microbeam technique for the quantitative determination of hydrogen in materials and hydrogen partitioning between olivine and melt at high pressures, Geochim. Cosmochim. Acta 61 (1), pp. 101-113

**Thomas N., Jaupart C., Vergnolle S.** (1994) On the vesicularity of pumice, J. Geophys. Res. 99, B8, pp. 15633-15644

**Toramaru A.** (1988) Formation of propagation pattern in two-phase flow systems with application to volcanic eruptions, Geophys. J. Int. 95, pp. 613-623

**Toramaru A.** (1989) Vesiculation process and bubble size distributions in ascending magmas with constant velocities, J. Geophys. Res. 94 (B12), pp. 17523-17542

**Toramaru A.** (1990) Measurement of bubble size distributions in vesiculated rocks with implications for quantitative estimation of eruption processes, J. Volcanol. Geoth. Res. 49, pp. 71-90

**Toramaru A.** (1995) Numerical study of nucleation and growth of bubbles in viscous magmas, J. Geophys. Res. 100 (B2), pp. 1913-1931

**Toramaru A.** (2006) BND (Bubble Number Density) decompression rate meter for explosive eruptions, J. Volcanol. Geoth. Res. 154, pp. 303-316

**Turek A., Riddle C., Cozens B.J., Tetley N.W.** (1976) Determination of chemical water in rock analysis by Karl-Fisher Titration, *Chem. Geol.* 17, pp. 261-267

**Van Valkenburg A., Mao H.K., Bell P.M.** (1971) Solubility of minerals at high water pressures, *Carnegie Institution of Washington, Year Book* 70, pp. 233-237

**Van Valkenburg A., Mao H.K., Bell P.M.** (1987) High pressure mineral solubility experiments in the diamond-window cell, in “Hydrothermal Experimental Techniques”, C.G. Ulmer & H.L. Barnes Eds, New York, pp. 458-468

**Vavilov V.S., Stopachinskii V.B., Chanbarisov V.S.** (1966) Oscillations of optical absorption in CdS in high electric fields, *Sov. Phys. Solid State* 8, pp. 2126

**Vogel T., Meijer J., Zaitsev A.M.** (2004) Highly effective p-type doping of diamond by MeV-ion implantation of boron, *Diam. Rel. Mat.* 13, pp. 1822-1825

**Weir C.E., Lippincott E.R., Van Valkenburg A., Bunting E.N.** (1959) Infrared studies in the 1- to 15- micron region to 30,000 atmospheres, *J. Res. Nat. Bur. Stds (US)* 63A, pp. 55-62

**Weir C.E., Piermarini G.J., Block S.** (1969) Instrumentation for single crystal X-ray diffraction at high pressures, *Rev. Sci. Instr.* 40, pp. 1133-1136

**Westrich H.R.** (1987) Determination of water in volcanic glasses by Karl-Fisher Titration, *Chem. Geol.* 63, pp. 335-340

**Whitham A.G., Sparks R.J.S.** (1986) Pumice, *Bull. Volcanol.* 48, pp. 209-223

**Wilson L., Sparks R.S.J., Walker G.P.L.** (1980) Explosive volcanic eruptions - IV. The control of magma properties and conduit geometry on eruption column behaviour, *Geophys. J. Roy. Soc. Astronom.* 63, pp. 117-148

**Yamada K., Tanaka H., Nakazawa K., Emori H.** (2005) A new theory of bubble formation in magma, *J. Geophys. Res.* 110 (B02203)

**Zaitsev A.M., Burchard M., Meijer J., Stephan A., Burchard B., Fahrner W.R., Maresch W.V.** (2001) Diamond pressure and temperature sensors for high pressure and high temperature applications, *Phys. Stat. Sol. A* 185 (1), pp. 59-64

**Zaitsev A.M., Denisenko A.V., Melnikov A.A., Varichenko V.S., Kosaca G., Burchard B., Von Borany J., Werner M., Fahrner W.R.** (1999) Electronic devices on ion implanted diamond, *J. Wide Bandgap Mat.* 7 (4), pp. 4-67

**Zeidler J.R., Hewett C.A., Wilson R.G.** (1993) Carrier activation and mobility of boron-dopant atoms in ion implanted diamond as a function of implantation conditions, *Phys. Rev. B* 47 (4), pp. 2065-2071

**Zhang Y.** (1999) H<sub>2</sub>O in rhyolitic glasses: measurement, speciation, solubility and diffusion, *Rev. Geophys.* 37 (4), pp. 493-516

**Zhang Y., Behrens H.** (2000) H<sub>2</sub>O diffusion in rhyolitic melts and glasses, *Chem. Geol.* 169, pp. 243-262

**Zotov N., Keppler H.** (2002) Silica speciation in aqueous fluids at high pressures and high temperatures, *Chem. Geol.* 184, pp. 71-82



**Charlotte GONDÉ**

**Etude expérimentale *in situ* du dégazage d'un magma  
rhyolitique**

**Résumé**

La dynamique des éruptions volcaniques est régie principalement par le processus de dégazage des magmas. Nous avons reproduit expérimentalement les conditions de pression (P) et de température (T) subies par le magma au cours de sa remontée à la surface, afin d'étudier la vésiculation des volatils qui s'exsolvent du silicate liquide. Pour cela nous avons développé, utilisé et validé deux outils expérimentaux permettant l'observation en temps réel du dégazage magmatique. Nous avons utilisé des verres synthétiques hydratés, analogues de magmas rhyolitiques, mis en équilibre en P et T et auxquels nous avons fait subir des décompressions contrôlées provoquant le dégazage de l'eau. Une partie des expériences a été réalisée en cellule à enclume de diamants hydrothermale, permettant l'observation de la vésiculation, pour des conditions P-T de 8-12 kbar, 700-900°C et 7-18 %pds H<sub>2</sub>O dans le silicate liquide. Dans le cadre des améliorations technologiques associées à ce travail, nous avons participé à la mise au point de capteurs électriques implantés dans les diamants permettant la mesure de la température au plus près de l'échantillon. Les autres expériences ont été réalisées dans un autoclave à chauffage interne transparent permettant une observation de la chambre à échantillons pendant l'expérience, pour des conditions P-T de 1-3 kbar, 700-1000°C, avec 4-7 %pds H<sub>2</sub>O dans le liquide silicaté. Ces deux outils complémentaires nous ont permis de réaliser des expériences de décompression et d'observer *in situ* la nucléation, la croissance et la coalescence de bulles d'eau. Les résultats de ces expériences sont présentés et comparés. Leurs implications volcanologiques sont discutées.

MOTS CLES : dégazage – magma – rhyolite – volatils – expérimental – autoclave à chauffage interne – cellule à enclumes de diamants – diamants implantés

***In situ* experimental study of rhyolitic magma degassing**

**Abstract**

It is now well established that degassing of magma en route to the surface is one of the major process driving volcanic eruptions. We have experimentally simulated magma ascent from pressure (P) and temperature (T) conditions corresponding to natural magma chambers, in order to characterize volatile components (X) vesiculation during decompression. Therefore, we have developed, used and validated two experimental tools allowing the observation of water exsolution from the melt in real time. The starting material was a synthetic hydrous glass of rhyolitic composition. We performed experiments in hydrothermal diamond anvil cells. Water vesiculation was observed from 8-12 kbar to room pressure, at 700-900°C and for 7 to 18 wt.% initially dissolved H<sub>2</sub>O in the melt. To allow temperature measurements as close as possible to the sample we have prepared and calibrated temperature sensors implanted into diamond anvils. A second set of experiments was performed in an internally heated pressure vessel equipped with transparent sapphire windows. Water degassing was characterized *in situ* in the sample chamber, for P-T conditions of 1-3 kbar, 700-1000°C respectively and with 4 to 7 wt.% H<sub>2</sub>O initially dissolved in the melt. Water bubbles nucleation, growth and coalescence were characterized for the studied experimental conditions. Results are presented and discussed; they are compared to the natural case.

KEYWORDS: degassing – magma – rhyolite – volatiles components – experimental – internally heated pressure vessel – diamond anvil cell – implanted diamonds

